

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 488 851**

51 Int. Cl.:

C08G 8/04 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)
C09D 4/06 (2006.01)
C09D 11/10 (2014.01)
C08L 75/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2006 E 06749822 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 1869097**

54 Título: **Sistemas híbridos curables por energía basados en agua con propiedades mejoradas**

30 Prioridad:

12.04.2005 US 103937

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

29.08.2014

73 Titular/es:

**SUN CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
35 WATERVIEW BLVD.
PARSIPPANY, NJ 07054, US**

72 Inventor/es:

**LAKSIN, MIKHAIL;
ARCURIO, RALPH;
ADHIKARI, PRASAD K.;
CHATTERJEE, SUBHANKAR;
LINZER, VOLKER;
CZARNECKI, RICHARD y
MODI, JITENDRA J.**

74 Agente/Representante:

MORGADES MANONELLES, Juan Antonio

ES 2 488 851 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

Sistemas híbridos curables por energía basados en agua con propiedades mejoradas.

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una tinta de impresión o sustancias de revestimiento curables por energía basadas en agua con mejoras en las propiedades de funcionamiento que contienen resinas funcionales no curables por energía.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las composiciones de tinta y revestimiento curables por energía están generalmente compuestas por mezclas de derivados acrilados tales como acrilados oligoméricos y acrilados monoméricos. En la mayoría de los casos, los materiales monoméricos se emplean en la composición para controlar la viscosidad del revestimiento o formulación de tinta dependiendo del método concreto de aplicación. Sin embargo, estos monómeros a menudo no reaccionan completamente durante la polimerización por curado por energía. Los monómeros que no han reaccionado permanecen como componentes residuales en la tinta de impresión seca o película revestida y están sujetos a migración por absorción así como por contacto. Esta migración de componentes residuales puede conducir a una gran cantidad de problemas tales como "olor" y "sabor extraño" en aplicaciones delicadas de envasado tales como el envasado de alimentos. De modo alternativo, se utilizan disolventes para reducir o manipular la viscosidad de la formulación para las aplicaciones apropiadas. Sin embargo, el uso de disolventes frecuentemente suele estar asociado a emisiones, toxicidad y/o niveles de olor inaceptables para las aplicaciones del producto más delicadas.

15

20

25

30

Las características indeseables de los disolventes y los monómeros residuales en revestimientos y tintas especializados han estimulado el fomento de composiciones curables por energía basadas en agua, curados de base acuosa y el desarrollo de procesos de curado por energía en presencia de agua. Aunque generalmente es un mal disolvente de compuestos orgánicos y presenta una tensión superficial demasiado elevada para humedecer muchos sustratos de polímero, no obstante en este caso el agua puede ser el disolvente ideal para el suministro de tinta y revestimientos, capaz de reducir la viscosidad y volatilizarse sin aumentar las emisiones, la toxicidad o el olor. El reto es formular compatibilidad con agua en un amplio rango de composiciones sin producir sensibilidad al agua y baja resistencia al frotamiento después del curado.

35

40

Un ejemplo de una composición curable por energía se puede encontrar en el documento EP 287.019. Esta referencia describe una composición en la que el oligómero es un ácido carboxílico que contenga un producto de reacción de un copolímero estireno-anhídrido maleico y un hidroxí(met)acrilato. La composición contiene además un diluyente reactivo etilénicamente-insaturado, un fotoiniciador y, opcionalmente, un tiol. La exposición de la composición a una fuente actínica, p. ej. una fuente de luz ultravioleta, da como resultado un material que puede desarrollarse en fase acuosa, útil para la fabricación de planchas para la impresión y fotoresistentes. Tal composición sería menos útil como revestimiento protector o como aglutinante en una tinta, específicamente debido a de la sensibilidad diseñada frente al desarrollo en fase acuosa que conduciría a una baja resistencia al frotamiento en contacto con agua.

45

50

Otro ejemplo de una composición curable por energía que puede desarrollarse en fase acuosa se puede encontrar en el documento EP 287.020. Esta referencia describe un material oligomérico como el producto de reacción de un derivado mono(met)acrilado de un caprolactonadiol y un copolímero estireno-anhídrido maleico. La composición contiene además un diluyente reactivo y un fotoiniciador. La exposición de la composición a una fuente de radiación actínica da como resultado un producto curado sólido útil para la fabricación de planchas para la impresión y fotoresistentes en los que las composiciones expuestas se desarrollan usando un revelador acuoso alcalino. De nuevo, tal composición sería menos útil como revestimiento protector o aglutinante de tinta a causa de su sensibilidad al agua. En ninguno de los casos anteriores se describe exactamente el suministro de la composición por solución acuosa.

55

60

La patente US nº 5.665.840 describe un prepolímero reticulable hidrosoluble que tiene en su cadena de copolímero, como unidades estructurales monoméricas, un vinil-lactama; un alcohol vinílico; opcionalmente un carboxilato de vinilo de número alcano más bajo; un reticulante vinílico; y opcionalmente un fotoiniciador vinílico. Esta referencia también describe un proceso para fabricar prepolímeros, así como redes poliméricas reticuladas insolubles en agua, particularmente útiles para fabricar hidrogeles y artículos moldeados que absorben el agua tales como lentes de contacto. Debido a que estas redes poliméricas insolubles en agua reticuladas se hinchan con el agua, serían inadecuadas como revestimientos protectores curados y vehículos de tinta donde exhibirían una baja resistencia a la abrasión mecánica en presencia de humedad.

65

La patente US nº 4.745.138 describe una clase de ésteres parciales de anhídrido de bajo peso molecular que contienen copolímeros capaces de proporcionar composiciones líquidas curables por energía no acuosas para la producción de revestimientos curables por radiación sin la necesidad de emplear un disolvente orgánico inerte. Estas composiciones emplean monómeros que contienen grupos terminales insaturados etilénicamente y

5 copolímeros de anhídrido maleico que se caracterizan por tener funcionalidades de anhídrido libre y se consideran particularmente adecuadas para mejorar la adhesión y las capacidades dispersivas de las resinas aglutinantes. Los ésteres parciales se producen por la esterificación de una fracción de los grupos anhídridos por ruptura del anillo con un compuesto acrílico hidroxialquilo o una mezcla del mismo con un alcohol alquilo monohídrico. En virtud de la introducción de sustituyentes hidrofóbicos (en particular, los ésteres de alcoholes alquilos monodríricos) y la ausencia de grupos de ácido carboxílico, estas composiciones se curan en películas que son más resistentes al agua y a los disolventes que aquellas hechas de conformidad con las referencias anteriores. Sin embargo, en esta patente no se trata de las soluciones acuosas de estos polímeros producidas por la hidrólisis de los anhídridos residuales en un compuesto cáustico diluido, del uso de estas soluciones para estabilizar soluciones o dispersiones coloidales de otros materiales, menos polares, o de composiciones de revestimiento o de tinta preparadas con estas soluciones.

15 Un procedimiento paralelo utiliza soluciones de oligómeros hidrofílicos acrilados solos o junto con los polímeros antes mencionados. Los oligómeros acrilados (y las soluciones de resinas de polímero hechas con oligómeros) tienen una viscosidad que generalmente es demasiado elevada para ser utilizados directamente para fabricar revestimientos y tintas de impresión. La utilización de agua como diluyente para disminuir la viscosidad de las mezclas oligoméricas acriladas curables por energía se ha descrito en la patente US nº 6.011.078, en la cual las mezclas son utilizadas en aplicaciones de revestimiento de maderas y suelos. Las formulaciones enseñadas en esta patente son dispersiones o emulsiones y requieren la evaporación previa del agua seguida por la exposición a una temperatura por encima de la temperatura mínima de formación de película (MFFT) antes de la exposición a la fuente actínica. Sin formación de película previa al curado, el polímero reticulado curado por energía tiene una coherencia muy débil, carece de adherencia a sustrato y no proporciona la resistencia al frotamiento requerida. Además, el paso o los pasos adicionales de secado retrasan la velocidad de la prensa y aumentan el potencial de que se causen defectos en la superficie (p. ej., un menor brillo).

25 Los poliésteres funcionales acrílicos que contienen estructuras salinas se describen en M. Philips, J.M. Loutz, S. Peeters, L. Lindekens, *Polymers Paint Colour J.*, 183, #4322, p.38 (1993). Éstos se combinan con monómeros hidrofílicos (p. ej., diacrilatos de polietilenglicol) y agua para fabricar revestimientos protectores curables por radiación. Las combinaciones se describen como soluciones homogéneas que se pueden revestir y curar por radiación ultravioleta con fotoiniciadores solubles en agua para dar lugar a revestimientos superficiales resistentes al lavado. Véase también J. M. Loutz, S. Peeters, L. Lindekens, *J. Coated Fabrics*, 22, p.298

35 (1993). En realidad, todas estas formulaciones son muy limitadas en la cantidad de agua que se puede incorporar y están comprendidas por un porcentaje en peso de resina elevado (mayor que el 65 % en peso del vehículo) con la consiguiente elevada viscosidad. Habitualmente, más del 30 % en peso de agua sobre el total de líquidos (vehículo) causa un funcionamiento imperfecto en los ejemplos presentados. Debido a este hecho, se recomienda menos del 10 % de agua en peso; e incluso con este contenido en agua, "se recomienda un paso de evaporación térmica con la finalidad de evitar la formación de microporosidad en la película".

40 Estudios recientes han demostrado el uso de un sistema ternario que hace posible imprimir y curar las tintas en un paso sin evaporación previa del agua. Estas tintas contienen oligómeros y resinas etilénicamente insaturados y presentan propiedades de alto brillo, velocidad de curado acelerada, resistencia al agua y otras resistencias después del curado.

45 **SUMARIO DE LA INVENCIÓN**

La presente invención da a conocer una composición acuosa curable por energía que comprende:

- 50 (a) agua;
 (b) un oligómero insaturado etilénicamente; y
 (c) una resina que no contiene grupos funcionales curables, donde la resina contiene grupos funcionales ácidos y/o básicos neutralizados.

55 Otros objetos y ventajas de la presente invención resultarán aparentes a partir de la siguiente descripción y de las reivindicaciones adjuntas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

60 De manera sorprendente, se ha descubierto que el uso de un sistema de resinas no reactivas en un sistema de tinta curable por energía de base acuosa proporciona mejoras importantes en la resistencia al agua, resistencia al alcohol, adhesión a diferentes sustratos, así como ventajas reológicas mejoradas de manera significativa respecto a sistemas de base acuosa que utilizan únicamente material curable por energía.

65 Preferentemente, la composición de la presente invención es una composición acuosa curable por energía, que se compone de agua, un oligómero insaturado etilénicamente y una resina que contiene grupos funcionales ácidos o básicos neutralizados, pero no grupos funcionales curables por energía. Preferentemente, los componentes se

encuentran unas en proporciones y estructuras para conseguir más de un 15 % en peso de agua y menos de un 60 % en peso de resina en la masa líquida total. Además, en la presente invención la proporción de agua puede ajustarse libremente con la finalidad de conseguir cualquier viscosidad de aplicación deseada y asegurar un curado completo en procesos donde el secado y el curado ocurren de manera simultánea sin inertización.

En la presente invención, tal como en el estado de la técnica anterior, el agua se utiliza en gran parte como diluyente para controlar la viscosidad de la composición. Pero en contraste con formulaciones del estado de la técnica anterior, la invención demuestra un método para extender la compatibilidad con el agua de la composición en mucha mayor medida que la alcanzada anteriormente. Con un aumento de la compatibilidad con el agua, el agua se puede utilizar para crear formulaciones de bajo olor ya que el uso de componentes (met)acrilados de peso molecular más elevado es posible, manteniendo aún una viscosidad apropiadamente baja. La resina es dispersable en agua incluso cuando está parcialmente neutralizada, y está estructurada de tal manera que permite una mezcla de monofásica (esto es, soluciones) de los ingredientes utilizados. Para conseguir esto, la resina está compuesta tanto por segmentos hidrofóbicos como por hidrofílicos. Solo el oligómero insoluble en agua de los componentes principales relacionados que no contribuye a estabilizar una composición monofásica acuosa. Al contrario, su concentración se permite por la incorporación de elementos hidrofóbicos en la resina y por la del oligómero parcialmente soluble en agua.

Tal como se usa en la presente invención, se pretende que el término "solución" tenga su significado convencional de mezcla monofásica homogénea formada por la disolución de una o más sustancias en otra sustancia, esto es, un líquido o sólido monofásico. Tal como se usa en la presente invención, se pretende que el término "miscible" signifique que dos o más componentes forman una solución monofásica. Tal como se usa en la presente invención, se pretende que el término "soluble en agua" signifique que un componente es miscible en agua a través de un rango de concentraciones extenso, esto es, entre 0 % y 90 % de peso en agua o más en la masa de la porción líquida (vehículo), para formar una solución acuosa monofásica binaria. Tal como se usa en la presente invención, se pretende que el término "parcialmente soluble en agua" signifique que un componente es miscible en agua sólo a través de un rango de concentración limitado, esto es, entre 0 % y 70 % de peso en agua, formando una solución acuosa monofásica. Tal como se usa en la presente invención, se pretende que el término "dispersable en agua" signifique que un componente se mezcla con agua para formar una emulsión estable o micro-emulsión. La emulsión o micro-emulsión se estabiliza o bien mediante la estructura de la resina (auto-emulsificante) o por aditivos emulsificantes.

Agua

Un componente principal de la presente invención es el agua. El agua funciona como un diluyente inodoro utilizado para ajustar la viscosidad de la composición. Además, el agua en cantidades suficientes para ser retenida en todo o en parte en el líquido aplicado en el momento del curado confiere al segmento de polímero la movilidad necesaria para un alto grado de curado. Y, por último, la disminución de la solubilidad del oxígeno en medios acuosos contribuye a una tasa rápida de curado en ausencia de inertización. Todas estas ventajas son incrementadas a medida que la proporción de agua en la fórmula aumenta. Todas las viscosidades de estas soluciones se pueden ajustar mediante el ajuste de las proporciones del diluyente miscible y del oligómero restante, siempre y cuando el líquido resultante se mantenga como un líquido monofásico, preferentemente con fracciones de agua superiores al 25 % en peso en el líquido monofásico. Este último es un punto importante no solo por la libertad de ajustar la viscosidad, sino también con la finalidad de que el agua por encima de un cierto límite se suministre en el momento del curado para mantener la fluidez y la baja presión de oxígeno cuando el curado y el secado ocurran simultáneamente.

Oligómero etilénicamente insaturado soluble en agua

El oligómero soluble en agua (o el oligómero parcialmente soluble en agua, véase más adelante) funciona como un disolvente de peso molecular más bajo. Es habitualmente multifuncional, y está constituido por al menos dos grupos (met)acrilato. El principal requisito aparte de la solubilidad es que se integre rápidamente en la red cuando se inicie la polimerización. La proporción en peso de resina a oligómero soluble en agua diluyente habitualmente oscila entre 2,0 y 0,2, preferentemente entre 1,0 y 0,4, y más preferentemente entre 0,7 y 0,6. La elección precisa depende de las estructuras tanto de la resina como del oligómero diluyente y del tipo de propiedad más deseada (p. ej., resistencia al rayado o resistencia al agua).

El oligómero soluble en agua preferentemente forma una solución acuosa con porciones restringidas de los componentes oligómero/agua. Así, un "oligómero parcialmente soluble en agua" es un oligómero miscible en agua pero únicamente a través de un rango de concentraciones limitado, p. ej., entre el 0 % y el 70 % en peso en agua en la masa total, para formar una solución acuosa monofásica.

El oligómero soluble en agua se caracteriza además como un monómero o macrómero que contiene insaturación etilénica y que puede ser polimerizado o reticulado por polimerización de radicales libres. También contiene suficientes grupos solubilizantes en agua tales como grupos hidroxilo, segmentos de óxido de etileno y similares para asegurar por lo menos un 5 % de captación de agua en el binario oligómero/agua. Preferentemente, el

oligómero soluble en agua es, por ejemplo, seleccionado de entre los acrilatos, metacrilatos o combinaciones de los mismos. Habitualmente, el oligómero soluble en agua contendrá uno o más grupos acrilato o metacrilato. Los acrilatos o metacrilatos útiles como oligómeros solubles en agua en la presente invención pueden, por ejemplo, seleccionarse del grupo formado por acrilatos epoxídicos, metacrilatos epoxídicos, acrilatos de poliéter, metacrilatos de poliéter, acrilatos de poliéster, metacrilatos de poliéster, acrilatos de poliuretano, metacrilatos de poliuretano, acrilatos de melanina, metacrilatos de melanina, acrilatos de trimetanolpropano etoxilados, metacrilatos de trimetanolpropano etoxilados, acrilatos de di(trimetanolpropano) etoxilados, metacrilatos de di(trimetanolpropano) etoxilados, acrilatos de pentaeritritol etoxilados, metacrilatos de pentaeritritol etoxilados, acrilatos de dipentaeritritol etoxilados, metacrilatos de dipentaeritritol etoxilados, acrilatos de neopentaglicol etoxilados, metacrilatos de neopentaglicol etoxilados, acrilatos de propilenglicol etoxilados, metacrilatos de propilenglicol etoxilados, diacrilatos de polietilenglicol y dimetracrilatos de polietilenglicol. Los oligómeros particularmente preferidos son acrilatos de alquilepoxi y metacrilatos de alquilepoxi.

El componente oligómero soluble en agua puede ser un único oligómero o una combinación de dos o más oligómeros tal como se describe anteriormente.

Resina dispersable en agua

La resina dispersable en agua de la presente invención no contiene ningún grupo funcional curable por energía y forma una composición monofásica estable con proporciones elevadas de los componentes binarios oligómero/agua, comprendiendo por lo menos entre un 10 % y un 50 % en peso de agua en el líquido total. La palabra resina tiene su connotación habitual para tinta y revestimientos, esto es, un polímero sólido duro que muestra propiedades típicas de un peso molecular más elevado conferidas por las estructuras unidas por enlaces de hidrógeno sin ser en realidad de alto peso molecular. El peso molecular promedio preferido es mayor que 1.000 pero menor que 100.000 daltons, más preferentemente mayor que 1.000 pero menor que 50.000 daltons, y aún más preferentemente mayor que 1.000 pero menor que 30.000 daltons.

Además, en la presente invención, la resina dispersable en agua es un tipo particular de material tensioactivo hecho de estructuras hidrofílicas (p. ej., grupos iónicos y con enlaces de hidrógeno tales como el carboxilo) e hidrofóbicos (p. ej., hidrocarburos) (como grupos laterales o segmentos de cadena principal). Por ejemplo, la resina puede tener grupos funcionales ácidos (p. ej., grupos ácidos carboxílicos laterales) que se neutralizan total o parcialmente mediante una base (p. ej., una amina) para formar una sal de resina soluble en agua. Alternativamente, la resina polimérica puede tener grupos funcionales básicos (p. ej., grupos amino) que se neutralizan total o parcialmente mediante un ácido (p. ej., ácido carboxílico) para formar una sal de resina soluble en agua. Los grupos funcionales ácido carboxílico, que son neutralizados por una base, pueden encontrarse en un número tal como para generar un número ácido de más de 60 (mg de KOH para neutralizar completamente 100 g de resina) para asegurar la dispersibilidad en agua en por lo menos una porción del binario agua/resina. Y preferentemente, la resina también contiene sustituyentes (p. ej., ésteres de alcoholes alifáticos) en una medida que genera buenas propiedades de dispersión de pigmento, resistencia al agua y propiedades consistentes con los requerimientos anteriores.

Una resina dispersable en agua particularmente preferida es un copolímero de poliuretano-urea que contiene segmentos duros (p. ej., dioles o diaminas de cadena corta) o blandos (alquiloides de cadena larga, etilenglicoles o propilenglicoles, o poliéterdioles) que han reaccionado con diisocianatos alifáticos o aromáticos. Además, aumentar la extensión de la neutralización de los grupos ácidos mediante cáusticos, o mediante la elección de cáusticos más altamente hidratados (p. ej., hidróxido de litio), puede aumentar la hidrofobicidad. Mediante el uso de estas herramientas, se puede conseguir que la resina sea dispersable en agua, que establezca dispersiones coloidales y soluciones de mezclas con oligómeros parcialmente solubles en agua o insolubles en agua, que establezca dispersiones de pigmentos, y que aún resista al agua en el producto final curado.

Aunque se puede utilizar cualquier compuesto básico (p. ej., hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico o hidróxido de litio, o aminas tales como el amoníaco, aminas alquílicas o oligómeros que contengan aminas) para neutralizar los grupos ácidos de la resina, son preferidos amoníaco, aminas o combinaciones de los mismos. Una base preferida se selecciona entre las aminas terciarias.

Oligómeros etilénicamente insaturados insolubles en agua

Aunque habitualmente el oligómero insoluble en agua es totalmente inmiscible en agua, el oligómero insoluble en agua puede formar una solución con los oligómeros solubles en agua. El oligómero insoluble en agua es preferentemente miscible en el oligómero soluble en agua en un rango de concentración amplio, p. ej., entre un 5 % y un 95 % en peso insoluble en agua en la mezcla total, para formar una solución binaria monofásica. Habitualmente, los oligómeros insolubles en agua son compuestos (o mezclas de compuestos similares), que tienen uno, dos o más grupos terminales insaturados etilénicamente. Representantes de tales compuestos, por ejemplo, comprenden: diacrilato de propilenglicol; diacrilato de tripropilenglicol; diacrilato de butanodiol; diacrilato de hexanodiol; diacrilato de hexanodiol alcoxilado; triacrilato de propano trimetiol; triacrilato de trimetilolpropano alcoxilado; di(triacrilato de trimetilolpropano); triacrilato de propoxiglicerol; triacrilato de pentaeritritol; triacrilato de pentaeritritol alcoxilado; di(triacrilato de pentaeritritol); diacrilato de neopentaglicol; diacrilato de neopentaglicol

alcoxilado; dimetacrilato de dipropilenglicol; dimetacrilato de tripropilenglicol; dimetacrilato de butanodiol; dimetacrilato de hexanodiol; dimetacrilato de hexanodiol alcoxilado; trimetacrilato de trimetilolpropano; trimetacrilato de trimetilolpropano alcoxilado; di(metacrilato de trimetilolpropano) trimetacrilato de propoxiglicero; trimetacrilato de pentaeritritol; trimetacrilato de pentaeritritol alcoxilado; di(trimetacrilato de pentaeritritol); dimetacrilato de neopentaglicol; dimetacrilato de neopentaglicol alcoxilado; y similares y combinaciones de los mismos. El oligómero insoluble en agua puede contener una combinación de monómeros diacrílicos y triacrílicos junto con un monómero que contenga un único grupo etilénico terminal. Los oligómeros insolubles en agua pueden ser resinas epoxídicas acriladas; ésteres bis-acrílicos de bisfenol A; poliuretanos acrilados; poliésteres acrilados; poliéter acrilado y similares. Los oligómeros insolubles en agua de este tipo preferidos comprenden di-(3-metacriloxi-2-hidroxipropil)éter de bisfenol A; di-(2-metacriloxietil)éter de bisfenol A; di-(3-acriloxi-2-hidroxipropil)éter de bisfenol A; di-(2-acriloxietil)éter de bisfenol A; y similares.

Fotoiniciador por radicales libres

Cualquiera de las composiciones acuosas curables por energía descritas en la presente invención pueden contener un fotoiniciador. A menos que la composición se formule específicamente para su uso con curado por haz electrónico, la composición curable por energía contendrá generalmente una adición de fotoiniciador de polimerización que genera radicales libres tras la exposición a radiación actínica, como por ejemplo luz ultravioleta. Tal fotoiniciador tiene uno o más compuestos que proporcionan directamente radicales libres cuando se activan por radiación actínica. El fotoiniciador también contiene un sensibilizante que extiende la respuesta espectral hasta las regiones ultravioleta cercano, visible o infrarrojo cercano. En sistemas de curado iniciados por radicales libres, la irradiación de un fotoiniciador habitualmente produce radicales libres que inician polimerización y/o reticulación. Habitualmente, se requieren solo pequeñas cantidades de fotoiniciador para iniciar de manera efectiva una polimerización, p. ej., desde aproximadamente un 0,5 % en peso hasta un 5 % en peso basado en el peso total de la solución polimerizable (curable). Habitualmente, el fotoiniciador es muy soluble en por lo menos uno de los componentes principales de la solución curable por energía; y es preferentemente por lo menos parcialmente soluble en agua. Aún más preferentemente, el sistema de curado por radicales libres incluye un fotoiniciador que es esencialmente soluble en uno o más de los componentes principales de la solución monofásica de la presente invención. Se puede utilizar una amplia variedad de fotoiniciadores en las composiciones acuosas de la presente invención. Fotoiniciadores útiles son, por ejemplo, los descritos en una revisión de B.M. Monroe y G.C. Weed titulada "Photoinitiators for Free-Radical-Initiated Photoimaging Systems", Chem. Rev. 1993, 93, 435-448, la cual se incorpora en la presente invención como referencia. Los fotoiniciadores preferidos, adecuados para su uso solos o en combinación con otros fotoiniciadores, son Irgacure 1173, Irgacure 500, Irgacure 184, Irgacure 2959 (Irgacure es una marca registrada y un producto disponible comercialmente de Ciba Specialty Additives, Tarrytown, NY), Esacure KIP 150, Esacure KIP EM y Esacure KIP DP 250 (Esacure es una marca registrada y un producto disponible comercialmente de Lamberti, Gallarate, Italia).

Colorantes

Las tintas curables por energía de la presente invención contienen uno o más colorantes en la forma de un tinte o pigmento dispersados en las mismas. Los pigmentos adecuados para su uso en la presente invención comprenden pigmentos orgánicos o inorgánicos convencionales. Se pueden seleccionar pigmentos representativos, por ejemplo, del grupo Pigment Yellow 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 63, Pigment Yellow 65, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 75, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 98, Pigment Yellow 106, Pigment Yellow 111, Pigment Yellow 114, Pigment Yellow 121, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 127, Pigment Yellow 136, Pigment Yellow 138, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 174, Pigment Yellow 176, Pigment Yellow 188, Pigment Yellow 194, Pigment Orange 5, Pigment Orange 13, Pigment Orange 16, Pigment Orange 34, Pigment Orange 36, Pigment Orange 61, Pigment Orange 62, Pigment Orange 64, Pigment Red 2, Pigment Red 9, Pigment Red 14, Pigment Red 17, Pigment Red 22, Pigment Red 23, Pigment Red 37, Pigment Red 38, Pigment Red 41, Pigment Red 42, Pigment Red 48:2, Pigment Red 53:1, Pigment Red 57:1, Pigment Red 81:1, Pigment Red 112, Pigment Red 122, Pigment Red 170, Pigment Red 184, Pigment Red 210, Pigment Red 238, Pigment Red 266, Pigment Blue 15, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 61, Pigment Green 7, Pigment Green 36, Pigment Violet 1, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23, Pigment Black 7. Las composiciones de pigmentos que son una mezcla de pigmento convencional y pigmentos injertados con poli(óxido de alquileo) también son adecuados para su uso en tintas curables por energía de la presente invención y se describen en las patentes US nº 4.946.508; 4.946.509; 5.024.698; 5.024.894; y 5.062.894, cada una de las cuales se incorporan como referencias en la presente invención.

Adyuvantes

Las composiciones curables por energía y tintas de la presente invención pueden contener los adyuvantes habituales para ajustar el flujo, la tensión superficial y el brillo del revestimiento curado o la tinta impresa. Tales adyuvantes contenidos en tintas o revestimientos habitualmente son un tensioactivo, una tinta o una combinación de los mismos. Estos adyuvantes pueden actuar como niveladores, humectantes, dispersantes, desespumantes o desgasificadores. Se pueden añadir adyuvantes adicionales para aportar una función específica tal como el

deslizamiento superficial. Los adyuvantes preferidos comprenden tensioactivos fluorocarbonados como el FC-4430 (producto disponible comercialmente de la compañía 3M, St Paul, MN); siliconas como la DC57 (producto disponible comercialmente de Dow Chemical Corporation, Midland, MI), Byk 024, Byk 019, Byk 023, Byk 373, Byk 381, Byk 3500, Byk 3510, Byk 3530, Byk 361, Byk 363 (productos disponibles comercialmente de Byk Chemie, Wesel, Alemania), Foamex N, Foamex 8030, Foamex 810, Airex 900, Tegorad 2100, Tegorad 2200N, Tegorad 2250N, Tegorad 2500, Tegorad 2600 (Foamex, Airex y Tegorad son marcas registradas y son productos disponibles comercialmente de Tego Chemie, Essen, Alemania), Addid 700, Addid 810, Addid 840, Addid 300, Addid 310, Addid 320 (Addid es una marca registrada y disponible comercialmente de Wacker Silicones Corp., Adrian, MI); tensioactivos poliméricos orgánicos como, Solspers 24000, Solspers 32000, Solspers 41090, Solspers 20000, Solspers 27000 (Solspers es una marca registrada y disponible comercialmente de United Color Technology, Inc., Newton, PA) Disperbyk 168, Disperbyk 184, Disperbyk 190, Disperbyk 192 (Disperbyk es una marca registrada y disponible comercialmente de Byk Chemie, Wesel, Alemania), Wet 500, Wet 505, Airex 920, Airex 910, Dispers 610, Dispers 605, Dispers 740, Dispers 750 and Dispers 760 (Dispers, Wet y Airex son marcas registradas y disponibles comercialmente de Tego Chemie, Essen, Alemania) Surfanol 105E, Surfanol 420, Dynol 604 (Surfanol y Dynol son marcas registradas y disponibles comercialmente de Air Products and Chemicals Inc., Allentown, PA.); cera de polietileno; cera de poliamida; cera de politetrafluoretileno; y similares.

Preparación de la película curada por energía

También se describe en la presente invención un método para formar una película y/o una imagen de tinta impresa. Así, las composiciones curables por energía de la presente invención se pueden aplicar a una variedad de sustratos y curadas mediante una variedad de métodos para aplicaciones que comprenden revestimientos protectores, decorativos y aislantes; compuestos de encapsulamiento; selladores; adhesivos; fotoresistentes; revestimientos textiles; y laminados en una variedad de sustratos, p. ej., metal, goma, caucho, plástico, madera, piezas moldeadas, películas, papel, vidrio, tela, hormigón y cerámica. Las composiciones curables por energía de la presente invención son particularmente útiles en la fabricación de revestimientos y tintas de impresión para su uso en una variedad de aplicaciones de Artes Gráficas y procesos de impresión. Ventajosamente, las composiciones de la presente invención se curan sin la extracción previa del agua. Además, las composiciones curables por energía derivadas de la misma, son particularmente útiles en la aplicación de impresión en húmedo.

Un método para la formación de una tinta o revestimiento curado, resistente al agua, en un sustrato comprende la aplicación a un sustrato de las composiciones acuosas curables por energía de la invención para formar una capa y el subsiguiente sometimiento del sustrato revestido a una fuente de radiación actínica. Sin embargo, si el método tiene el objetivo específico de a formar una tinta resistente al agua, el método requiere adicionalmente la adición de un colorante a la composición acuosa. La composición acuosa, curable por energía, puede ser cualquiera de las composiciones acuosas, curables por energía, de la presente invención.

La composición acuosa puede aplicarse sobre la superficie del sustrato como un revestimiento en una capa uniforme mediante la utilización de cualquier técnica de revestimiento convencional. Por lo tanto, las composiciones de la presente invención se pueden aplicar en emulsionado por centrifugado, revestimiento por aplicación espiral, revestimiento por rodillos, revestimiento por cortina o por cepillado, pulverización, etc. Alternativamente, la composición acuosa se puede aplicar en forma de imagen a una superficie de sustrato, por ejemplo como una tinta de impresión, utilizando cualquier técnica de impresión industrial convencional, comprendidas la impresión flexográfica, huecograbada, serigrafada, litográfica y por chorro de tinta.

El curado iniciado por radiación actínica se realiza de manera más efectiva con el agua de la fórmula en su lugar. El agua como disolvente disminuye la viscosidad y permite que los sitios reactivos de la polimerización se difundan en el sistema y se propaguen de manera efectiva para generar cadenas más largas. El punto de viscosidad en el cual cesa la reacción efectiva se conoce como punto de vitrificación. En presencia de agua por encima de un nivel crítico, una funcionalidad residual muy baja permanece después de la iniciación de la polimerización, puesto que la vitrificación es retrasada por la disminución de la viscosidad. El agua también disminuye el nivel de oxígeno disuelto en el revestimiento. Este hecho también conduce a un curado más rápido.

A partir del momento en que se aplica el revestimiento o tinta de la presente invención, el agua se empieza a evaporar. Las lámparas de radiación ultravioleta y los haces de electrones bajo flujo de nitrógeno proporcionan calor y flujo de gas que aceleran la eliminación de agua. Dependiendo de las características de la unidad de curado particular que opere como secador, hay un nivel máximo de agua que será eliminado por unidad de tiempo en la zona de curado. Sin que signifique un límite, es evidente a partir de la discusión anterior que cierta fracción de agua debe permanecer en el revestimiento en el punto de salida de la unidad de curado. En la mayoría de casos, sin embargo, se puede curar menos agua que el máximo medido sin aumentar la insaturación acrílica residual, esto es, la tasa de secado se reduce a medida que se aproxima el límite crítico. En nuestra experiencia, el límite inferior práctico es 1/3 de la cantidad estimada a partir de la capacidad de secado máxima. De manera característica por tener agua en su lugar en el sitio de curado, los líquidos de la presente invención con más del 15 % en peso de agua en la fase líquida se curan hasta una conversión tan completa que no se puede detectar ninguna insaturación del acrilato mediante las técnicas de reflexión de infrarrojo habituales que se utilizan en la industria.

Substrato

El substrato y su superficie pueden estar constituidos por cualquier material substrato típico tales como plásticos, metales, materiales compuestos, papeles, etc.; y la película o capa curada por energía en el substrato se puede utilizar en una variedad de aplicaciones. El substrato puede ser el suministro de tinta usado habitualmente para publicaciones o puede ser un material de embalaje en forma de una hoja, un contenedor como una botella o una lata, o similares. En la mayoría de casos, el material de embalaje es una poliolefina como un polietileno o un polipropileno, un poliéster como un terftalato de polietileno, o un metal como un papel de aluminio, un poliéster metalizado, o un contenedor metálico. Una vez la composición curable por energía monofásica acuosa se aplique al material de embalaje, éste se puede utilizar para contener cualquier clase de material líquido o sólido tal como comidas, bebidas, cosméticos, materiales o especímenes biológicos, productos farmacéuticos, etc.

Ejemplo 1

Se prepararon cuatro composiciones curables por energía (A, B, C y D) del modo descrito en la Tabla 1. La composición A es la composición experimental que contiene una resina de poliuretano sin contener grupos funcionales curables por energía, mientras que las composiciones B-D contienen resinas con grupos funcionales curables por energía. La formulación E es un cian de proceso estándar de la serie NAI Sunsheen de SunChemical que contiene una resina poliamida que fue probada al mismo tiempo que las composiciones A-D (Tabla 2 siguiente).

Tabla 1

Composición	A	B	C	D
Poliuretano (A)	15			
Acrilato EAM (B)		15		
Acrilato de uretano (C)			8	
Acrilato de uretano (D)				8
Pigmento*	15	15	15	15
Hiperdispersante**	10	10	10	10
Agua	10	10	17	17
Composición de Oligómero Reactivo***	50	50	50	50
Total	100	100	100	100
A: dispersión acuosa patentada de Poliuretano aniónica 940-4021 con aproximadamente 30-35 % de materia sólida suministrada por SunChemical				
B: Resina patentada de Acrilato de Estireno-Anhídrido Maleico 924-1069, 45-55 % de materia sólida fabricada por SunChemical y descrita en WO99/19369				
C: Resina patentada Ebecryl 2001 de Poliuretano Acrilado , aproximadamente 100 % de materia sólida , tal como es suministrada por UCB Surface Specialties				
D: Resina patentada Actilane 245 de Poliuretano Acrilado , aproximadamente 100 % de materia sólida , suministrada por Akros, Sartomer Company Inc.				
* Sunfast 249-1290 de SunChemical				
** Disperby 184, suministrado por Byk Chemie				
*** A partir de formulación patentada, tal como se describe en WO03070464 y US2003154871 (A1)				

Las composiciones descritas anteriormente se imprimieron en dos substratos distintos usados comúnmente en la industria de envasado utilizando un tomadora manual de pruebas de preimpresión con cuchillas Harper Echocell Junieur. Antes de la impresión los substratos aplicados se trataron con corona hasta un nivel de aproximadamente 40 dinas. Luego las impresiones se curaron mediante la utilización de una unidad de laboratorio de haz de electrones AET con una dosis de radiación de 3,0 mRad (30,0 kGy) a 110 kV y una concentración de oxígeno de aproximadamente 200 ppm.

Posteriormente se evaluaron las impresiones en su adhesión de cinta estándar y en la resistencia al frotamiento del disolvente. La resistencia al frotamiento se determinó humedeciendo la punta de algodón de un aplicador con punta de algodón (Puritan REF 806-WC, Hardwood Products Company LP) y empleando una presión ligera de un dedo para eliminar la tinta por frotación, detectándose por decoloración de la tinta. Se registró el número de ciclos de un lado para otro requeridos. La adhesión del revestimiento se midió tomando una longitud adecuada de cinta 600 o 610 (de 3M Co., St. Paul, MN), aplicando la cinta sobre la superficie curada bajo presión de un dedo y luego levantando la cinta de la superficie con un movimiento rápido en ángulo recto a la superficie revestida. La adhesión se clasificó como aprobada cuando el revestimiento permaneció completamente intacto y adherido al substrato después de despegar la cinta.

Los resultados de las propiedades de funcionamiento de las tintas descritas se reseñan en la Tabla 2. Como es evidente a partir de las pruebas la tinta realizada con composición "A" posee una resistencias al agua, al alcohol y al

roce con metiletilcetona (MEK) muy superiores a las de cualquier otra de formulaciones de tinta probadas. En la película de polipropileno orientado (AET T523-3) las propiedades de adhesión de cinta de la composición "A" son muy superiores a las de todas las composiciones de tinta curable por energía de prueba aplicadas.

5

Tabla 2 – Resultados de las pruebas de las composiciones A-E

Impresión con rodillo distribuidor 550lpi en una tomadora manual de pruebas de preimpresión con cuchillas Harper Echocell Junior							
Composición	Tipo de resina	Substrato	Frotes con agua^S	Frotes con alcohol^S	Frotes con MEK^S	Adhesión de cinta Scotch 610^{SS}	Adhesión de cinta Scotch 600^{SS}
Tinta Hybride Flexo	Poliuretano (A)	PE*	>100	>100	40	aprobada	aprobada
Tinta de prueba EC 1	Acrilato EAM (B)	PE*	>100	21	3	aprobada	aprobada
Tinta de prueba EC 2	Acrilato de uretano (C)	PE*	>100	14	2	aprobada	aprobada
Tinta de prueba EC 3	Acrilato de uretano (D)	PE*	>100	18	2	aprobada	aprobada
Disolvente convencional [%]	Poliamida (E)	PE*	>100	1	1	aprobada	aprobada
Tinta Hybride Flexo	Poliuretano (A)	OPP**	40	>100	40	aprobada	aprobada
Tinta de prueba EC 1	Acrilato EAM (B)	OPP**	6	10	2	no aprobada	no aprobada
Tinta de prueba EC 2	Acrilato de uretano (C)	OPP**	3	8	2	no aprobada	no aprobada
Tinta de prueba EC 3	Acrilato de uretano (D)	OPP**	5	12	2	no aprobada	no aprobada
Disolvente convencional [%]	Poliamida (E)	OPP**	12	1	1	aprobada	aprobada
§: Número de dobles frotamientos con un aplicador empapado en agua, isopropanol o MEK							
§§: Prueba de cinta estándar con cinta de grado Scotch 600 y 610, calificada como aprobada cuando no se levantó nada de tinta del substrato							
A: dispersión acuosa patentada de Poliuretano aniónica							
B: Resina modificada con alcohol patentada de Acrilato de Estireno-Anhídrido Maleico 924-1069 fabricada por SunChemical y descrita en WO99/19369							
C: Resina patentada Ebecryl 2001 de Poliuretano Acrilado suministrada por UCB							
D: Resina patentada Actilane 245 de Poliuretano Acrilado suministrada por Akros							
E: Resina convencional de poliamida tal como se utiliza en tintas basadas en disolvente convencionales a concentraciones de 3-10 % de materia sólida y suministrada por Cognis, Arizona Chemicals y otros							
* Película estándar de LPDE blanco de 1 micra tratada a 42 dinas							
** Película de PP estándar AET T523-3 tratada con corona							
%: Formulación de tinta convencional patentada tal como se utiliza para los substratos descritos y fabricada por SunChemical y otras compañías fabricantes de tintas							

La invención se ha descrito en términos de realizaciones preferidas de la misma, pero es más ampliamente aplicable tal comprenderán por los expertos en la técnica. El alcance de la invención está únicamente limitada por las siguientes reivindicaciones.

10

REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa curable por energía que comprende:
 - 5 (a) agua;
 - (b) un oligómero insaturado etilénicamente; y
 - (c) una resina que no contiene grupos funcionales curables, en la que la resina contiene grupos funcionales ácidos y/o básicos neutralizados.
- 10 2. Composición de la reivindicación 1, en la que el oligómero es parcialmente soluble en agua.
3. Composición de la reivindicación 1, en la que el oligómero es una mezcla de un oligómero parcialmente soluble en agua y de un oligómero insoluble en agua.
- 15 4. Composición de la reivindicación 2, la que el oligómero parcialmente soluble en agua se selecciona del grupo constituido por un oligómero acrilado, un oligómero metacrilato y combinaciones de los mismos.
5. Composición de la reivindicación 4, la que el oligómero acrilato y el oligómero metacrilato contienen respectivamente más de un grupo funcional acrilato y más de un grupo funcional metacrilato.
- 20 6. Composición de la reivindicación 4, la que el oligómero acrilato se selecciona del grupo constituido por acrilato epoxídico, acrilato de poliéter, acrilato de poliéster, acrilato de poliuretano, acrilatos de polioliol, acrilatos de melanina, acrilato de trimetanolpropano etoxilado, metacrilato de trimetanolpropano etoxilado, acrilato de pentaeritritol etoxilado, acrilato de dipentaeritritol etoxilado, acrilato de neopentaglicol etoxilado, acrilatos de propilenglicol etoxilados y diacrilato de polietilenglicol; y el oligómero metacrilato se selecciona del grupo constituido por: metacrilato epoxídico, metacrilato de poliéter, metacrilato de poliéster, metacrilato de poliuretano, metacrilatos de polioliol, metacrilato de melanina, metacrilato de di(trimetanolpropano) etoxilado, metacrilato de pentaeritritol etoxilado, metacrilato de dipentaeritritol etoxilado, metacrilato de neopentaglicol etoxilado, metacrilato de propilenglicol etoxilado y dimetacrilato de polietilenglicol.
- 25 7. Composición de la reivindicación 6, en la que los oligómeros de acrilato y metacrilato son acrilato epoxídico y metacrilato epoxídico, respectivamente.
8. Las composiciones de la reivindicación 3, en las que el oligómero insoluble en agua se selecciona del grupo constituido por acrilato epoxídico, acrilato de poliéter, acrilato de poliéster, acrilato de poliuretano, acrilatos de polioliol, acrilatos de polietilenglicol; acrilatos de alcanodiol, acrilatos de trimetilol propano, acrilatos de propoxiglicerol, acrilatos de pentaeritritol, acrilatos de neopentaglicol; y el oligómero metacrilato se selecciona del grupo constituido por: metacrilato epoxídico, metacrilato de poliéter, metacrilato de poliéster, metacrilato de poliuretano, metacrilatos de polioliol, metacrilatos de polietilenglicol; metacrilatos de alcanodiol, metacrilatos de trimetilol propano, metacrilatos de propoxiglicerol, metacrilatos de pentaeritritol, metacrilatos de neopentaglicol.
- 30 9. Composición de la reivindicación 1, en la que la resina contiene grupos funcionales de ácido carboxílico neutralizados con un neutralizante o una mezcla de neutralizantes.
- 35 10. Composición de la reivindicación 1, en la que la resina se selecciona de un grupo de copolímeros poliéster, poliuretano, poliacrílico, polivinilo, poliurea, poliamida, polioliol, ácido carboxílico, poliestireno/anhídrico maleico, o copolímeros de los mismos.
- 40 11. Composición de la reivindicación 1, en la que la resina es un copolímero funcional poliuretano-urea no curable por energía.
- 50 12. Composición de la reivindicación 9, en la que el neutralizante es seleccionado entre amoníaco, aminas, hidróxidos de metales alcalinos o una mezcla de los mismos.
- 55 13. Composición de la reivindicación 1, en la que los grupos funcionales contenidos en la resina son grupos básicos amina neutralizados con un ácido.
14. Composición de la reivindicación 1 que comprende además un fotoiniciador de radicales libres.
- 60 15. Composición de la reivindicación 1, en la que la cantidad de agua es superior al 15 % en peso.
16. Composición de la reivindicación 1, en la que la cantidad de resina que contiene grupos funcionales ácidos o básicos neutralizados es menor que el 60 % en peso del peso total de la composición.
- 65 17. Composición de la reivindicación 16, en la que la cantidad de agua es superior al 15 % en peso del peso total de la composición.

- 5
18. Composición de la reivindicación 1 que comprende además un colorante.
 19. Composición de la reivindicación 1 que comprende además un fotoiniciador.
 20. Composición de la reivindicación 1 que comprende además un adyuvante.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La presente lista de referencias citadas por el solicitante se presenta únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque la recopilación de las referencias se ha realizado muy cuidadosamente, no se pueden descartar errores u omisiones y la Oficina Europea de Patentes declina toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patente citados en la descripción

- EP 287019 A
- EP 287020 A
- US 5665840 A
- US 4745138 A
- US 6011078 A
- US 4946508 A
- US 4946509 A
- US 5024698 A
- US 5024894 A
- US 5062894 A
- WO 9919369 A
- WO 03070464 A1
- US 2003154871 A1

Documentos que no corresponden a patentes citados en la descripción

- **M. PHILIPS ; J.M. LOUTZ ; S. PEETERS ; L. LINDEKENS.** *Polymers Paint Colour J.*, 1993, vol. 183 (4322), 38
- **J. M. LOUTZ ; S. PEETERS ; L. LINDEKENS.** *J. Coated Fabrics*, 1993, vol. 22, 298
- **B.M. MONROE ; G.C. WEED.** Photoinitiators for Free-Radical-Initiated Photoimaging Systems. *Chem. Rev.*, 1993, vol. 93, 435-448