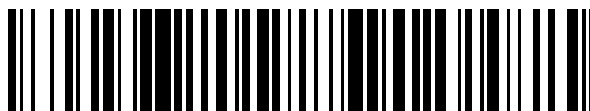


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 101**

51 Int. Cl.:

G01D 11/00 (2006.01)

B41J 2/02 (2006.01)

B41M 7/00 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2006** **E 06789697 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.12.2014** **EP 1913339**

54 Título: **Formulaciones de tintas catiónicas**

30 Prioridad:

12.08.2005 US 707898 P

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

20.01.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JANG, JAMES M.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 527 101 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

Formulaciones de tintas catiónicas

La invención se refiere a tintas.

- 5 Durante la impresión por inyección, la tinta es eyectada, por lo general a temperatura elevada, desde un componente de una impresora de inyección (por ej., desde una o más boquillas de un cabezal de impresión) sobre un sustrato. En algunos casos, a la eyección le sigue un paso de secado. Un método de secado 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 expone a radiación UV en milésimas de segundo en la impresión sobre un sustrato. La rápida exposición a la radiación UV controla la ganancia de puntos y se conoce como fijación.
- 10 Ejemplos de impresión por inyección se describen en la Patente Estadounidense n°. 11/058.777, presentada el 16 de febrero de 16, 2005, publicada como US20050195265 y como Solicitud Provisional Estadounidense n°. 60/549.645, presentada el 3 de marzo de 2004.
- 15 En el CPE EP1705229-A (técnica anterior bajo Art. 54B), se presenta una tinta que incluye un compuesto polimerizable catiónicamente y en la WO02/064689 se presenta una tinta con un vehículo acuso que puede incluir compuestos organosulfurados.
- Según un aspecto de la invención, presentamos un método que consiste en inyectar tinta sobre un sustrato para formar una marca conforme a la reivindicación 1.
- 20 La tinta puede incluir un compuesto de oxetano. La tinta se cura exponiendo la marca a la luz (por ej., luz visible, radiación ultravioleta con una longitud de onda inferior a 400 nanómetros aproximadamente, o una combinación de las mismas).
- En algunas realizaciones, el compuesto de oxetano tiene una viscosidad de al menos 0,025 Pa.s (25 centipoises) aproximadamente, a una temperatura de 25 °C.
- En algunas realizaciones, el compuesto de oxetano tiene un punto de inflamación (copa abierta) superior a 115 °C.
- 25 En algunas realizaciones, el compuesto de oxetano tiene un punto de ebullición superior a 110 °C, a una presión de 5 mm Hg.
- En algunas realizaciones, el compuesto de oxetano tiene un peso molecular superior a 130 gramos por mol aproximadamente.
- En algunas realizaciones, el compuesto de oxetano incluye al menos uno de entre 3,3'-oxibis(metilen)bis(3-etiloxetano), 1,4-bis(((3-etiloxetano-3-il)metoxi)metil)benceno, o 3-etil-3-[(2-etilhexiloxi)metil] oxetano).
- 30 La tinta también puede incluir un compuesto de epóxido (por ej., al menos uno de entre un compuesto de epóxido de siloxano, un compuesto de epóxido cicloalifático o un compuesto de epóxido de éter glicídico).
- En algunas realizaciones, la tinta incluye al menos un 20 % en peso aproximadamente de un compuesto de oxetano y al menos un 20 % en peso aproximadamente del compuesto de epóxido.
- La tinta puede incluir al menos uno de entre un alcohol, un poliol o un éster.
- 35 La tinta comprende un compuesto de sulfuro inhibidor de la polimerización que es un compuesto de sulfuro de difenilo o un compuesto de sulfuro de dialquilo. La tinta puede incluir al menos un 0,1 % en peso aproximadamente del compuesto de sulfuro inhibidor de la polimerización. La cantidad de compuesto de sulfuro inhibidor de la polimerización puede ser de un 20 % en peso de la tinta aproximadamente o menor.
- 40 El compuesto de sulfuro inhibidor de la polimerización puede ser una combinación del compuesto de sulfuro de difenilo y del compuesto de sulfuro de dialquilo.
- En algunas realizaciones, la tinta inyectada sobre el sustrato para formar la marca tiene un valor según la prueba de dureza del lápiz ASTM 3363 de al menos 4H aproximadamente sobre un sustrato de vidrio.
- El sustrato puede ser, por ejemplo, un sustrato de vidrio o un tablero de circuitos impresos.
- El sistema fotoiniciador puede incluir un iniciador y un sensibilizador (por ej., un compuesto aromático policíclico).
- 45 En algunas realizaciones, el método consiste en esperar dos segundos por lo menos después de la inyección de la tinta antes de iniciar el secado de la tinta.
- En algunas realizaciones, la fase de inyectar la tinta incluye inyectar la tinta sobre cada uno de múltiples sustratos para formar una marca sobre cada uno de los sustratos y la fase de secado de la tinta consiste en curar la tinta presente sobre cada uno de los sustratos exponiendo las marcas a la luz tras la inyección de la tinta sobre los múltiples sustratos.
- 50

En algunas realizaciones, el método consiste en inyectar la tinta sobre un sustrato para formar una marca, en donde la tinta incluye un compuesto de oxetano que tiene una viscosidad de por lo menos 0,025 Pa.s (25 centipoises) aproximadamente a 25 °C, un sistema fotoiniciador y un colorante. La tinta se cura exponiendo la marca a la luz.

- 5 En algunas realizaciones, el método consiste en inyectar la tinta sobre un sustrato para formar una marca, en donde la tinta incluye un compuesto de oxetano que tiene un punto de inflamación en copa abierta de más de 115 °C, un sistema fotoiniciador y un colorante. La tinta se cura exponiendo la marca a la luz.

En algunas realizaciones, el método consiste en inyectar la tinta sobre un sustrato para formar una marca, en donde la tinta incluye un compuesto de oxetano que tiene un punto de ebullición superior a 90 °C aproximadamente a una presión de 1 atmósfera, un sistema fotoiniciador y un colorante. La tinta se cura exponiendo la marca a la luz.

- 10 En algunas realizaciones, el método consiste en inyectar la tinta sobre un sustrato para formar una marca, en donde la tinta incluye un compuesto de oxetano que tiene un peso molecular superior a 130 gramos por mol aproximadamente, un sistema fotoiniciador y un colorante. La tinta se cura exponiendo la marca a la luz.

Según un segundo aspecto de la invención, presentamos una composición conforme a la reivindicación 7.

- 15 En algunas realizaciones, el método consiste en inyectar tinta sobre un sustrato para formar una marca, en donde la tinta incluye un compuesto polimerizable catiónicamente que tiene al menos un grupo siloxano y un sistema fotoiniciador. La tinta incluye un colorante. La tinta se cura exponiendo la marca a la luz (por ej., luz visible, radiación ultravioleta con una longitud de onda inferior a 400 nanómetros aproximadamente, o una combinación de las mismas).

El compuesto polimerizable catiónicamente puede ser un epóxido de siloxano.

- 20 La tinta puede incluir además un compuesto de oxetano (por ej., un compuesto de oxetano con múltiples anillos de oxetano). El compuesto de oxetano puede incluir, por ejemplo, al menos uno de entre 3,3'-oxibis(metilen)bis(3-etiloxetano), 1,4-bis(((3-etiloxetano-3-il)metoxi)metil)benceno, o 3-etil-3-[(2-etilhexiloxi)metil] oxetano.

En algunas realizaciones, el compuesto de oxetano tiene una viscosidad de al menos 0,025 Pa.s (25 centipoises) aproximadamente, a una temperatura de 25 °C.

- 25 En algunas realizaciones, el compuesto de oxetano tiene un punto de inflamación (copa abierta) superior a 115 °C.

En algunas realizaciones, el compuesto de oxetano tiene un punto de ebullición superior a 110 °C, a una presión de 5 mm Hg.

En algunas realizaciones, el compuesto de oxetano tiene un peso molecular superior a 130 gramos por mol aproximadamente.

- 30 En algunas realizaciones, la tinta incluye al menos un 20 % en peso aproximadamente del compuesto de oxetano y al menos un 20 % en peso aproximadamente del compuesto de epóxido de siloxano.

La tinta puede incluir además al menos uno de entre un compuesto de epóxido cicloalifático o un compuesto de epóxido de éter glicídico.

El compuesto de siloxano puede incluir múltiples grupos siloxano.

- 35 El compuesto de siloxano puede incluir, tal como se define más abajo, PC 1000, PC2003, un derivado del PC 1000, un derivado del PC2003, o una combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, la tinta inyectada sobre el sustrato para formar la marca tiene un valor según la prueba de dureza del lápiz ASTM 3363 de al menos 4H aproximadamente sobre un sustrato de vidrio.

El sustrato puede ser, por ejemplo, un sustrato de vidrio o una placa de circuitos impresos.

- 40 El sistema fotoiniciador puede incluir un iniciador y un sensibilizador (por ej., un compuesto aromático policíclico).

La composición puede incluir un primer compuesto polimerizable catiónicamente, un segundo compuesto polimerizable catiónicamente que tenga al menos un grupo siloxano y un sistema fotoiniciador. El segundo compuesto polimerizable catiónicamente es diferente del primer compuesto polimerizable catiónicamente. La composición incluye un colorante. La composición tiene una viscosidad de 0,05 Pa.s (50 centipoises) aproximadamente o menos (por ej., 0,035 Pa.s (35 centipoises) aproximadamente o menos).

- 45

Según un tercer aspecto de la invención, presentamos una boquilla para una impresora de inyección que comprende la composición del segundo aspecto de la invención.

El segundo compuesto polimerizable catiónicamente puede ser un epóxido de siloxano.

- 50 Según un cuarto aspecto de la invención, presentamos un cartucho para una impresora de inyección conforme a la reivindicación 12.

El compuesto polimerizable catiónicamente puede ser un epóxido de siloxano.

El compuesto polimerizable catiónicamente puede ser un primer compuesto polimerizable catiónicamente y la composición puede incluir además un segundo compuesto polimerizable catiónicamente diferente del primer compuesto polimerizable catiónicamente.

- 5 El compuesto polimerizable catiónicamente puede incluir un compuesto de epóxido (por ej., un compuesto de epóxido con múltiples anillos de epoxi).

El sustrato puede ser, por ejemplo, un sustrato de vidrio o una placa de circuitos impresos.

El compuesto polimerizable catiónicamente puede incluir al menos uno de entre un compuesto de epóxido de siloxano, un compuesto de epóxido cicloalifático o un compuesto de epóxido de éter glicidílico.

- 10 La tinta puede incluir al menos un 20 % en peso aproximadamente de un compuesto de oxetano y al menos un 20 % en peso aproximadamente del compuesto de epóxido.

En algunas realizaciones, la viscosidad de la composición, determinada a una temperatura de 68 °C aproximadamente, aumenta un 10 % aproximadamente o menos (por ej., un 7,5 % aproximadamente o menos, un 5 % aproximadamente o menos) tras el almacenamiento de la tinta a 70° en un lugar oscuro durante 7 días por lo menos (por ej., 14 días, 21 días o 30 días).

- 15

Otras características, objetos y ventajas de la invención quedarán claros a partir de la descripción y de las reivindicaciones.

En los dibujos:

- 20 Las FIGS. 1A-1C ilustran un conjunto de impresión de una impresora de inyección. La tinta incluye uno o más reagentes catiónicos (por ej., al menos un compuesto de oxetano, al menos un compuesto de siloxano, o una combinación de los mismos) y, normalmente, un sistema fotoiniciador. La tinta puede inyectarse sobre un sustrato utilizando una impresora de inyección (por ej., de una o más boquillas de un cabezal de impresión de una impresora de inyección) para formar una marca. La tinta de la marca se seca exponiendo la marca a la luz (por ej., luz visible, radiación ultravioleta con una longitud de onda inferior a 400 nanómetros aproximadamente, o una combinación de las mismas). Un componente del sistema fotoiniciador (por ej., un fotoiniciador) absorbe la luz e inicia la polimerización del o de los reagentes catiónicos de la tinta. La polimerización normalmente seca la marca.

- 25 Los reagentes catiónicos contribuyen a las propiedades deseables de la tinta antes de su secado (por ej., viscosidad, presión de vapor o punto de ebullición) al tiempo que proporcionan una marca secada con propiedades deseadas (por ej., dureza, flexibilidad). Por ejemplo, un reagente catiónico (o una combinación de reagentes catiónicos) puede tener una viscosidad a una temperatura de impresión que permite que la tinta sea inyectada pero una presión de vapor lo suficientemente baja como para reducir (por ej., prevenir) la evaporación del reagente durante su almacenamiento y manipulación. La marca secada puede tener una dureza capaz de resistir daños (por ej., tras un impacto o abrasión) al tiempo que es lo suficientemente flexible como para resistir el agrietamiento.

- 30 La tinta puede incluir un inhibidor capaz de reducir (por ej., prevenir) la polimerización de la tinta en ausencia de luz. El inhibidor puede contribuir a las propiedades de almacenamiento y manipulación de la tinta reduciendo (por ej., previniendo) la tendencia de la viscosidad de la tinta a aumentar antes de ser inyectada y secada mediante la exposición a la luz.

La tinta también puede incluir al menos otro componente tal como un colorante o un aditivo modificador reológico.

Las tintas, sistemas y métodos relacionados se comentan a continuación.

40 Reagentes catiónicos

Un reagente catiónico normalmente incluye al menos un grupo éter cíclico (por ej., uno o más grupos epóxido (por ej., un éter cíclico de tres miembros), uno o más grupos oxetano (por ej., un éter cíclico de cuatro miembros), o una combinación de dichos grupos). La polimerización del reagente catiónico normalmente incluye una reacción de apertura del anillo del o de los grupos éter cíclicos del reagente (por ej., polimerización por apertura del anillo catiónico). La polimerización puede ser iniciada, por ejemplo, por una especie iniciadora (por ej., un catión) formada por un fotoiniciador tras la absorción de la luz por parte del fotoiniciador.

- 45

El reagente catiónico puede ser un monómero o un oligómero (por ej., un compuesto con múltiples unidades de repetición, en donde al menos alguna de ellas (por ej., la mayoría o todas) normalmente tiene al menos un grupo éter cíclico).

- 50 En algunas realizaciones, el reagente catiónico es un compuesto de oxetano que tiene al menos un grupo oxetano (por ej., al menos dos grupos oxetano o más). Una tinta puede incluir una combinación de dichos compuestos de oxetano.

El compuesto de oxetano puede tener propiedades químicas y/o físicas según se desee.

En algunas realizaciones, una viscosidad del compuesto de oxetano es de al menos 0,025 Pa.s (25 centipoises) aproximadamente (por ej., al menos 0,03 Pa.s (30 centipoises) aproximadamente, al menos 0,05 Pa.s (50 centipoises) aproximadamente, al menos 0,075 Pa.s (75 centipoises) aproximadamente) a una temperatura de 25 °C. A menos que se especifique lo contrario, todas las viscosidades indicadas en el presente documento han sido medidas utilizando un viscosímetro Brookfield DV-II, un husillo SC418, un Brookfield Thermosel para el control de la temperatura, generalmente utilizado a una velocidad del husillo de 60, 30 ó 12 rpm, dependiendo de la viscosidad de la muestra a ensayar.

En algunas realizaciones, un punto de inflamación del compuesto de oxetano es de al menos 115 °C aproximadamente (por ej., al menos 125 °C aproximadamente, al menos 140 °C aproximadamente, al menos 180 °C aproximadamente). Los puntos de inflamación descritos en el presente documento son puntos de inflamación en copa abierta conforme al protocolo correspondiente de la ASTM.

En algunas realizaciones, un punto de ebullición del compuesto de oxetano es de al menos 110 °C aproximadamente (por ej., al menos 115 °C aproximadamente, al menos 117,5 °C aproximadamente, al menos 120 °C aproximadamente) a una presión de 5 mm Hg.

En algunas realizaciones, el peso molecular del compuesto de oxetano es de al menos 130 gramos por mol aproximadamente (por ej., al menos 140 gramos por mol aproximadamente, al menos 150 gramos por mol aproximadamente). El peso molecular del compuesto de oxetano es normalmente de 500 gramos por mol aproximadamente o menor (por ej., 300 gramos por mol aproximadamente o menos).

En algunas realizaciones, el compuesto de oxetano incluye una cadena de carbono (por ej., una cadena de carbono lineal o ramificada) con una longitud de 5 átomos de carbono por lo menos (por ej., 6 átomos de carbono por lo menos).

El compuesto de oxetano puede incluir al menos dos grupos oxetano conectados mediante, por ejemplo, un grupo éter lineal del compuesto de oxetano.

En algunas realizaciones, el compuesto de oxetano incluye al menos un grupo aromático (por ej., al menos un grupo fenilo o un derivado del mismo).

Ejemplos de compuestos de oxetano incluyen 3,3'-oxibis(metileno)bis(3-etiloxetano), 1,4-bis(((3-etiloxetano-3-il)metoxi)metil)benceno y 3-etil-3-[(2-etilhexiloxi)metil]oxetano.

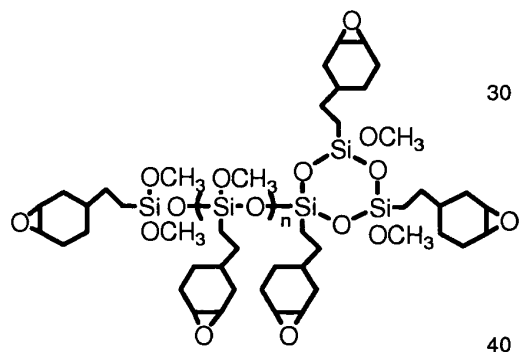
En algunas realizaciones, el reagente catiónico es un compuesto de siloxano que incluye al menos un grupo siloxano (por ej., al menos dos grupos siloxano, al menos tres grupos siloxano, o más).

Por ejemplo, el reagente catiónico puede ser un epóxido de siloxano (por ej., un compuesto de siloxano que incluye al menos un grupo siloxano y al menos un grupo epóxido). Una tinta puede incluir una combinación de reagentes catiónicos, teniendo cada uno de ellos al menos un grupo siloxano.

El compuesto siloxano puede tener propiedades químicas y/o físicas según se desee.

En algunas realizaciones, el reagente catiónico incluye uno o más grupos siloxano en la exclusión de grupos éter lineales. Dichos reagentes no contienen grupos éter lineales.

Ejemplos de compuestos de siloxano que incluyen al menos un grupo epóxido incluyen compuestos de disiloxano (por ej., (bis-1,3-[2-(3{7-oxa-biciclo[4,1,0]heptil}etil)-1,1,3,3-tetrametil disiloxano) (PC1000) y oligómeros epóxidos con un número n de grupos epóxido en donde n es al menos 2 (por ej., al menos 3, al menos 4, al menos 5, al menos 6, al menos 7). Un ejemplo de un oligómero (PC2003) tiene la estructura:



donde n está entre 2 y 10. En algunas realizaciones, el reagente catiónico puede no incluir silicio e incluir al menos un grupo epóxido (por ej., al menos dos grupos epóxido o más). Una tinta puede incluir una combinación de dichos reagentes catiónicos, teniendo al menos un grupo epóxido.

Ejemplos de compuestos de siloxano pueden obtenerse de la compañía POLYSET, Mechanicville, Nueva York.

- 5 El reagente catiónico que incluye el compuesto con al menos un grupo epóxido puede tener propiedades químicas y/o físicas según se desee.

En algunas realizaciones, el reagente catiónico que incluye el grupo epóxido por lo menos tiene un peso molecular de al menos 125 gramos por mol aproximadamente (por ej., al menos 135 gramos por mol aproximadamente). En algunas realizaciones, el peso molecular del reagente catiónico es de 500 gramos por mol aproximadamente o menor (por ej., 450 gramos por mol aproximadamente o menos).

- 10 El reagente catiónico que incluye un grupo epóxido por lo menos normalmente tiene una viscosidad de al menos 1,1 centipoises a una temperatura de 25 °C. El reagente catiónico generalmente tiene una viscosidad de 20.000 centipoises aproximadamente o menos a una temperatura de 25 °C.

El reagente catiónico que incluye un grupo epóxido por lo menos normalmente tiene una viscosidad de al menos 1,1 centipoises a una temperatura de 25 °C. El reagente catiónico generalmente tiene una viscosidad de 20.000 centipoises aproximadamente o menos a una temperatura de 25 °C.

- 15 Ejemplos de reagentes catiónicos que contienen al menos un grupo epóxido incluyen compuestos epoxi cicloalifáticos tales como bis-(3,4- epoxiclohexil)adipato, 3,4-epoxiclohexil-metil-3,4-epoxiclohexano carboxilato y 7-oxa-biciclo[4.1.0]hept-3-ilmetil éster del ácido 7-oxa-biciclo[4.1.0]heptano-3-carboxílico; derivados de éter que incluyen derivados de diol como éter diglicidílico de 1,4-butanodiol y éter diglicidílico de neopentil glicol; y éteres glicidílicos como éter glicidílico de n-butilo, éter glicidílico de butilo destilado, éter glicidílico de 2-etilhexilo, éter glicidílico C8-C10 alifático, éter glicidílico C12-C14 alifático, éter glicidílico de O-cresilo, éter glicidílico de P-terciario
- 20 butilfenilo, éter glicidílico de nonilfenilo, éter glicidílico de fenilo, éter diglicidílico de ciclohexanodimetanol, éter diglicidílico de polipropilenglicol, éter diglicidílico de poliglicol, éter diglicidílico de dibromo neopentilglicol, éter triglicidílico de trimetilpropano, éter triglicidílico de aceite de ricino, éter triglicidílico de glicerina propoxilada, éter poliglicidílico de sorbitol, éster glicidílico de ácido neodecanoico, y aminas glicidílicas tales como meta-xilendiamina epoxidada.

- 25 En algunas realizaciones, la tinta incluye al menos dos (por ej., al menos tres o más) reagentes catiónicos. Por ejemplo, la tinta puede incluir al menos un compuesto de oxetano en combinación con uno u otros reagentes catiónicos más (por ej., en combinación con al menos otro compuesto de oxetano, al menos un reagente catiónico que tenga al menos un grupo siloxano (por ej., un epóxido de siloxano), al menos un reagente catiónico que tenga al menos un grupo epóxido, o una combinación de los mismos). De manera similar, la tinta puede incluir al menos un
- 30 reagente catiónico que tenga al menos un grupo siloxano (por ej., un epóxido de siloxano) en combinación con uno u otros reagentes catiónicos más.

Las propiedades químicas y/o físicas de los dos reagentes catiónicos de la tinta que hay presentes como mínimo pueden ser como se deseen.

- 35 En algunas realizaciones, los dos reagentes catiónicos de la tinta que hay presentes como mínimo tienen viscosidades diferentes. Normalmente, uno de los reagentes catiónicos tiene una viscosidad más baja que la del otro. Por ejemplo, uno de los reagentes catiónicos puede tener una viscosidad a 25 °C de 0,05 Pa.s (50 centipoises) aproximadamente o menos (por ej., 0,035 Pa.s (35 centipoises) aproximadamente o menos, 0,019 Pa.s (19 centipoises) aproximadamente o menos) mientras que el otro reagente catiónico tiene una viscosidad a 25 °C de 0,019 Pa.s (19 centipoises) aproximadamente o más (por ej., 0,035 Pa.s (35 centipoises) aproximadamente o más, 0,05 Pa.s (50 centipoises) aproximadamente o más, 0,1 Pa.s (100 centipoises) aproximadamente o más). Ejemplos de los reagentes catiónicos utilizados como reagente catiónico con una viscosidad menor incluyen éter diglicidílico de 1,4-butanodiol, éter diglicidílico de neopentilglicol y éter diglicidílico de n-butilo que pueden obtenerse bajo el nombre Erisys GE-5 en CVC Specialty Chemicals.

- 40 En algunas realizaciones, los reagentes catiónicos tienen diferentes pesos moleculares. Normalmente, uno de los reagentes catiónicos tiene un peso molecular menor que el del otro.

Por ejemplo, uno de los reagentes catiónicos puede tener un peso molecular de 350 gramos por mol aproximadamente o menos (por ej., 300 gramos por mol aproximadamente o menos, 250 gramos por mol aproximadamente o menos) mientras que el otro reagente catiónico tiene un peso molecular de 400 gramos por mol aproximadamente como mínimo (por ej., 750 gramos por mol aproximadamente como mínimo, 1500 gramos por mol aproximadamente como mínimo, 5000 gramos por mol aproximadamente como mínimo, 10.000 gramos por mol aproximadamente como mínimo).

- 50 La concentración de reagente(s) catiónico(s) en la tinta puede ser según se desee.

La concentración de reagente(s) catiónico(s) en la tinta puede ser según se desee.

Normalmente, la concentración se selecciona para que la tinta tenga las propiedades deseadas (por ej., viscosidad, dureza, flexibilidad y velocidad de secado). En algunas realizaciones, una tinta puede incluir una cantidad total de reagentes catiónicos de al menos un 40 % en peso aproximadamente (por ej., al menos un 60 % aproximadamente, al menos un 80 % aproximadamente, al menos un 90 % aproximadamente) de reagente(s) catiónico(s). La cantidad

- 55

total de reagente(s) catiónico(s) de la tinta puede ser de un 98 % en peso aproximadamente o menor (por ej., un 95 % aproximadamente o menor).

En realizaciones en las que la tinta incluye una combinación de reagentes catiónicos, la tinta normalmente incluye al menos dos (por ej., al menos tres) reagentes catiónicos cada uno de los cuales tiene una concentración de al menos un 5 % en peso aproximadamente de la tinta (por ej., al menos un 10 % aproximadamente, al menos un 15 % aproximadamente, al menos un 20 % aproximadamente). Por ejemplo, una tinta puede incluir (a) uno o más compuestos de oxetano que tienen una concentración total de al menos un 5 % en peso aproximadamente de la tinta (por ej., al menos un 10 % aproximadamente, al menos un 15 % aproximadamente, al menos un 20 % aproximadamente) y (b) uno o más de otros reagentes catiónicos más que incluyen al menos un grupo epóxido (opcionalmente sin silicio) y que tienen una concentración total de al menos un 5 % en peso aproximadamente de la tinta (por ej., al menos un 10 % aproximadamente, al menos un 15 % aproximadamente, al menos un 20 % aproximadamente). En otro ejemplo, una tinta puede incluir (a) uno o más compuestos de siloxano (por ej., epóxidos de siloxano) que tienen una concentración total de al menos un 5 % en peso aproximadamente de la tinta (por ej., al menos un 10 % aproximadamente, al menos un 15 % aproximadamente, al menos un 20 % aproximadamente) y (b) uno u otros reagentes catiónicos más sin silicio, que incluyen al menos un grupo epóxido y que tienen una concentración total de al menos un 5 % en peso aproximadamente de la tinta (por ej., al menos un 10 % aproximadamente, al menos un 15 % aproximadamente, al menos un 20 % aproximadamente).

Sistemas fotoiniciadores

Un sistema fotoiniciador incluye al menos un fotoiniciador capaz de absorber luz (por ej., luz ultravioleta) para formar una especie iniciadora capaz de iniciar la polimerización de un reagente catiónico o de una combinación de dichos reagentes. Por ejemplo, un fotoiniciador puede generar un ácido fuerte al absorber luz. El ácido fuerte es una especie iniciadora que inicia una reacción de apertura del anillo de un éter cíclico de un reagente catiónico, que a continuación puede reaccionar (por ej., polimerizarse) con el éter cíclico de otro reagente catiónico.

Ejemplos de fotoiniciadores incluyen sales de arilsulfonio (por ej., UVI6992 y UVI6974) tales como sales mixtas de iodonio 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.

En algunas realizaciones, el sistema fotoiniciador incluye un sensibilizador en combinación con el fotoiniciador. El sensibilizador absorbe luz (por ej., luz ultravioleta y/o luz visible) y transfiere energía al fotoiniciador, que forma una especie iniciadora (por ej., un ácido fuerte) capaz de iniciar la polimerización de un reagente catiónico o de una combinación de dichos reagentes. Para un flujo luminoso determinado, el sensibilizador puede aumentar la velocidad de fotoiniciación. Alternativamente o en combinación, el sensibilizador puede crear un fotoiniciador con capacidad de iniciar la polimerización de reagentes catiónicos tras su exposición a una luz con una longitud de onda mayor que en ausencia del sensibilizador.

Los sensibilizadores pueden ser útiles en, por ejemplo, tintas que incluyen partículas (por ej., partículas de pigmento tales como titanía de rutilo utilizadas para colorear la tinta y/o proporcionar opacidad) que pueden reducir la profundidad de penetración de la luz ultravioleta absorbida por el fotoiniciador. La luz que tiene una longitud de onda mayor que la ultravioleta (por ej., luz visible) puede penetrar más profundamente a través de la tinta que incluye las partículas colorantes para proporcionar un secado más uniforme de la tinta. Los sensibilizadores normalmente absorben la luz con una longitud de onda mayor de manera más eficiente que el propio fotoiniciador, mejorando así el secado de la tinta.

La concentración de fotoiniciador y el sensibilizador opcional de una tinta puede seleccionarse según se desee. En algunas realizaciones, la tinta incluye un fotoiniciador en una cantidad de al menos un 0,5 % en peso aproximadamente (por ej., al menos un 1 % aproximadamente). La cantidad total de fotoiniciador de la tinta puede ser de un 3 % en peso aproximadamente o menor (por ej., un 2 % aproximadamente o menor). En algunas realizaciones, la tinta incluye un sensibilizador en una cantidad de al menos un 0,01 % en peso aproximadamente (por ej., al menos un 0,05 % aproximadamente). La cantidad total de sensibilizador de la tinta puede ser de un 0,5 % en peso aproximadamente o menor (por ej., un 0,1 % aproximadamente o menor).

Ejemplos de sensibilizadores incluyen al menos un grupo aromático e incluyen compuestos tales como 9,10-dietoxiantraceno, 2-etil-9, 10-dimetoxiantraceno, isopropiltioxantona, o perileno.

Inhibidores

Tal como se ha mencionado anteriormente, el fotoiniciador presente en una tinta puede formar una especie iniciadora (por ej., un ácido fuerte) que polimeriza un reagente catiónico. En algunos casos, el fotoiniciador es capaz de formar dicha especie incluso en ausencia de luz (por ej., térmicamente). Esta generación de la especie iniciadora

en la "oscuridad" puede polimerizar parcialmente la tinta aumentando su viscosidad con el tiempo (por ej., durante el almacenamiento de la tinta a lo largo de días, semanas o meses a temperatura ambiente).

Un inhibidor reduce (por ej., previene) la polimerización resultante de la especie iniciadora generada en la oscuridad al tiempo que permite que la polimerización ocurra cuando la tinta se expone a una luz. Así, el inhibidor puede neutralizar la especie iniciadora producida en la oscuridad para reducir (por ej., prevenir) la polimerización de estas especies iniciadoras. No obstante, el mayor número de especies iniciadoras producidas cuando la tinta se expone a una luz durante su secado permite que tenga lugar la polimerización.

Normalmente, el aumento de viscosidad de una tinta con inhibidor es menor que el aumento de viscosidad de la misma tinta pero sin inhibidor tras el almacenamiento de las tintas en la oscuridad durante un período de tiempo. En algunas realizaciones, la viscosidad de la tinta con inhibidor, determinada a una temperatura de 68 °C aproximadamente, aumenta un 10 % aproximadamente o menos (por ej., un 7,5 % aproximadamente o menos, un 5 % aproximadamente o menos) tras el almacenamiento de la tinta a 70° en un lugar oscuro durante 7 días por lo menos (por ej., 14 días, 21 días o 30 días). El inhibidor es un compuesto de sulfuro de difenilo o un compuesto de sulfuro de dialquilo. El inhibidor normalmente reacciona con un ión de oxonio para formar un ión de sulfonio que tiene una tendencia reducida a propagar la reacción de polimerización.

En realizaciones en las que el inhibidor es un compuesto de sulfuro de dialquilo, el grupo alquilo puede seleccionarse de uno entre un metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, octilo, nonilo, decilo u otros. Los grupos alquilo pueden ser diferentes. Los grupos alquilo pueden ser ramificados o lineales. Los grupos alquilo pueden incluir al menos un heteroátomo (por ej., halógeno u oxígeno). Los grupos alquilo pueden incluir al menos un doble enlace.

Cuando el inhibidor es un compuesto de sulfuro de difenilo, los grupos fenilo pueden ser diferentes.

En algunas realizaciones, el inhibidor es sulfuro de dodecilo.

En algunas realizaciones, la concentración de inhibidor es de al menos un 0,1 % en peso aproximadamente (por ej., al menos un 0,3 % aproximadamente, al menos un 0,75 % aproximadamente, al menos un 1,5 % aproximadamente) de la tinta.

La concentración de inhibidor es normalmente de un 2 % en peso aproximadamente o menor (por ej., un 1 % aproximadamente o menor, un 0,75 % aproximadamente o menor, un 0,5 % aproximadamente o menor) de la tinta.

En algunas realizaciones, una relación de entre el peso de un fotoiniciador de la tinta y el peso de inhibidor es de 30 aproximadamente o menor (por ej., 20 aproximadamente o menor, 15 aproximadamente o menor, 10 aproximadamente o menor, 7 aproximadamente o menor). La relación entre el peso del fotoiniciador y el peso de inhibidor normalmente es de al menos 1 aproximadamente (por ej., al menos 2 aproximadamente, al menos 4 aproximadamente).

Puede utilizarse una combinación de inhibidores diferentes. En tal caso, los pesos de los inhibidores y las relaciones de los inhibidores respecto al fotoiniciador se refieren a pesos totales.

Colorantes

Una tinta puede incluir uno o más colorantes (por ej., uno o más pigmentos, uno o más tintes, o una combinación de los mismos). Los colorantes pueden formar una tinta con, por ejemplo, un color y/u opacidad deseados. Ejemplos de colores incluyen el negro, cian, magenta, amarillo, rojo, azul, verde, marrón o combinaciones de los mismos.

La cantidad total de colorante puede seleccionarse según se desee. Normalmente, la tinta incluye una cantidad total de colorante de al menos un 0,5 % en peso aproximadamente (por ej., al menos un 3 % aproximadamente). La cantidad total de colorante puede ser de un 30 % en peso de la tinta aproximadamente o menor (por ej., un 20 % en peso aproximadamente o menor, un 10 % en peso aproximadamente o menor, un 5 % aproximadamente o menor).

En algunas realizaciones, el colorante es en forma de partículas (por ej., partículas de pigmento). En tales realizaciones, las partículas son por lo general lo suficientemente pequeñas como para permitir el flujo libre de la tinta a través de un dispositivo de impresión por inyección. Los tamaños de las partículas se seleccionan generalmente de modo que ofrezcan una buena estabilidad de dispersión.

Ejemplos de partículas de pigmentos adecuadas incluyen pigmentos negros 7, negro de carbón, grafito; y pigmentos de dióxido de titanio blanco. En la Patente Estadounidense nº. 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).

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 un área superficial de entre unos 8 y unos 14 metros cuadrados por gramo. 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, sobre un

60 % aproximadamente y un 70 % aproximadamente en peso de titania. No obstante, también pueden ser adecuadas otras concentraciones, por ejemplo, una concentración de titania de un 50 % en peso aproximadamente.

Ejemplos de tintes incluyen 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°. 5.389.133.

Aditivos modificadores reológicos

Ejemplos de aditivos modificadores reológicos incluyen aditivos que pueden participar durante la polimerización UV de los reagentes catiónicos (por ej., monómeros). Con la utilización de un modificador reológico hidroxil funcional puede reducirse la cantidad de reagente catiónico no polimerizado en la tinta, mejorando potencialmente las propiedades finales de la película.

En algunas realizaciones, el modificador reológico es un éster (por ej., monoésteres de cadena lineal numerados con un número par que tienen una cadena de carbono de longitud por ejemplo C-28 a C-34). En algunas realizaciones, la mayoría de los modificadores reológicos tienen una longitud de cadena de C-32 aproximadamente y el modificador tiene un punto de fusión de 48 °C aproximadamente. Ejemplos de tales compuestos incluyen la KESTER WAX (por ej., Cera de éster: K-48 y K-56, KOSTER KEUNEN, INC.). La Kester Wax K-48 (ésteres sintéticos de espermaceti/cetilo NF) es palmitato de cetilo y monoésteres de cadena lineal numerados con un número par que tienen una longitud de la cadena de carbono de C-28 a C-34 estando la mayor concentración en C-32 (mp ~ 48 °C). La K-56 es estearato de cetearilo (estearato de estearilo) y mp ~ 54-56 °C (también pueden obtenerse en KOSTER). Ejemplos de aditivos modificadores reológicos incluyen aceite de ricino hidrogenado, cera de abejas y otros aditivos que incluyen fracciones que contienen hidroxil 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). Ejemplos de dioles incluyen 1,12-estearildiol (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.

La cantidad de modificador reológico puede seleccionarse según se desee. En algunas realizaciones, la tinta incluye una cantidad total de modificador reológico de al menos un 1 % en peso aproximadamente (por ej., al menos un 3 % aproximadamente, al menos un 20 % aproximadamente). La cantidad total de modificador reológico de la tinta puede ser de un 30 % en peso aproximadamente o menor (por ej., un 15 % aproximadamente o menor, un 7 % aproximadamente o menor).

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

Otros componentes de la tinta

La tinta inyectable pigmentada también puede incluir un dispersante polimérico. El dispersante polimérico puede ayudar a estabilizar el pigmento de la tinta eyectable. 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).

Ejemplos de dispersantes incluyen Solspers 13.650, 13.940, 17.000, 24.000, 32.000, 36.000; Byk 108; Tego Dispers 700; UNIQEMA 5543; y EFKA 5244, 5207, 6750; todos ellos disponibles comercialmente en Avecia; Byk Chemie; Tego Chemie; Zephyr Uniquema; y EFKA Additives, respectivamente.

La cantidad de dispersante requerida se basa generalmente en la cantidad de pigmento en la tinta (por ej., el área superficial de partículas de pigmento en gramos por metro cuadrado). El dispersante utilizado normalmente depende de la composición de la tinta incluyendo, por ejemplo, las propiedades del reagente catiónico y/o pigmento. El dispersante seleccionado puede ser soluble en el vehículo, puede faltarle 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, 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 el 3M FC430 que puede obtenerse en 3M de St. Paul, Minnesota y el F50-100 que puede obtenerse en DuPont Chemicals, Wilmington, Delaware.

Propiedades de la tinta

Las tintas descritas en el presente documento normalmente tienen unas propiedades químicas y físicas que permiten que las tintas sean inyectadas sobre un sustrato a través de una impresora de inyección (por ej., a través de una o más boquillas de un cabezal de impresión de una impresora de inyección).

En algunas realizaciones, la viscosidad de la tinta es de 0,05Pa.s (50 centipoises) aproximadamente o menor (por ej., 0,045 Pa.s (45 centipoises) aproximadamente o menos, 0,035 Pa.s (35 centipoises) aproximadamente o menos, 0,02 Pa.s (20 centipoises) aproximadamente o menos, 0,015 Pa.s (15 centipoises) aproximadamente o menos) a la temperatura de impresión. La viscosidad de la tinta puede ser de al menos 0,001 Pa.s (1 centipoise) aproximadamente (por ej., al menos 0,005 Pa.s (5 centipoises) aproximadamente, al menos 0,007 Pa.s (7 centipoises) aproximadamente, al menos 0,009 Pa.s (9 centipoises) aproximadamente) a la temperatura de impresión. Durante un proceso térmico de impresión por inyección normal, la tinta se calienta a una temperatura de impresión de al menos 50 °C aproximadamente (por ej., al menos 60 °C aproximadamente, al menos 65 °C aproximadamente, al menos 72 °C aproximadamente). Normalmente, la temperatura de impresión de la tinta no supera los 90 °C aproximadamente (por ej., 85 °C aproximadamente, 80 °C aproximadamente, 75 °C aproximadamente). Por ejemplo, en algunas realizaciones, la temperatura de impresión es de entre 65 °C aproximadamente y 72 °C aproximadamente (por ej., 68 °C aproximadamente). 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.

En algunas realizaciones, la tinta (por ej., una marca seca formada a partir de la tinta) tiene un valor modificado según la prueba de dureza del lápiz ASTM 3363, cuando se utiliza papel de lija A400 de 3M 413Q Wetordry, de al menos 2H (por ej., al menos 3H, al menos 4H). Para los fines de esta solicitud, la prueba debería realizarse utilizando una platina de vidrio esmerilizado VWR previamente limpiada, número de catálogo 48312-013, fabricada por VWR International, Inc., West Chester, Pensilvania, o una platina de vidrio para microscopios 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 sea 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 seca.

En algunas realizaciones, la tinta (por ej., una marca seca formada a partir de la tinta) pasó la prueba de limpieza con acetona para comprobar su resistencia química. En general, las muestras secas se frotan dos veces con un bastoncillo de algodón humedecido con acetona. La muestra se frota a través de la superficie con un aplicador con punta de algodón humedecido al menos 20 veces (o 30, 50 veces). La prueba se supera si no se desprende ninguna muestra del sustrato. La prueba no se supera si la muestra se desprende fácilmente del sustrato.

En algunas realizaciones, la tinta puede pasar al menos algunas (por ej., todas) las pruebas mencionadas (por ej., dureza del lápiz ASTM 3363 modificada, frotamiento con acetona) cuando se seca a una velocidad de 0,01 m/seg. (2 fpm) aproximadamente o mayor (por ej., 0,03 m/seg. (5 fpm) aproximadamente o más, 0,05 m/seg. (10 fpm) aproximadamente o más, 0,13 m/s (25 fpm) aproximadamente o más, 0,18 m/seg. (35 fpm) aproximadamente o más) utilizando una irradiación F300 de Fusion 300 UV Inc. con una fuente UV de 300 vatios (por ej., una bombilla D y un semi-reflector de aluminio) tras la inyección sobre un sustrato (por ej., un sustrato no poroso como vidrio o metal).

Preparación de las tintas

Para preparar una tinta, 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 pigmento. Cada muestra transparente y el modificador de la reología se calientan (por ej., a 80 °C aproximadamente). A continuación se añade el modificador de la reología al resto de los componentes de la mezcla en estado líquido para comprobar la solubilidad y, si no se observan problemas de solubilidad, se añade el pigmento, normalmente como concentrado.

Un concentrado de pigmento puede prepararse combinando un pigmento con una cantidad de al menos algunos (por ej., todos) componentes de una tinta a preparar para obtener un concentrado que tenga una concentración de pigmento mayor que la tinta final. El concentrado de pigmento puede mejorar el molido del pigmento y reducir la duración del proceso.

En el concentrado de pigmento, la densidad numérica de partículas de pigmento se aumenta, lo que permite más colisiones de partícula-partícula y partícula-molido, 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 en caso de encontrarse presentes. Estos materiales se absorben preferentemente sobre la superficie de las partículas para que las partículas de tamaño reducido no se aglomeren. Al aumentar las probabilidades de colisiones entre partícula-dispersante, puede reducirse el tiempo de molido y aumentar la estabilidad del tamaño de las partículas.

Por ejemplo, para preparar un concentrado de pigmento de negro de carbón, se calcula la cantidad de dispersante a utilizar (el cálculo se basa en el tamaño deseado de las partículas de pigmento), el área superficial calculada del pigmento (proporcionada por el fabricante del pigmento), o ambos). Se introducen un vehículo fluido y un dispersante en un recipiente apropiado. El vehículo y el dispersante se mezclan totalmente (puede que resulte necesario un leve calentamiento si el dispersante es un sólido). La mezcla de vehículo/dispersante se pasa a un mezclador de alto cizallamiento y el pigmento se introduce lentamente. Los materiales se muelen para obtener el concentrado de pigmento.

Para una tinta líquida, se mezclan todos los monómeros y oligómeros líquidos, y se añaden 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 µm.

Para una tinta sólida, todos los monómeros y oligómeros se calientan, se mezclan y se añaden 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.

En algunas realizaciones, una tinta se prepara combinando todos los componentes excepto el sistema fotoiniciador. Los componentes combinados se calientan para facilitar la mezcla (por ej., a una temperatura de entre aproximadamente 70 y aproximadamente 80 °C y se muelen. El o los componentes del sistema fotoiniciador se añaden a los componentes molidos y se filtra la mezcla. En algunos casos, los componentes molidos todavía se encuentran calientes (por ej., 70 °C aproximadamente) cuando se añade el sistema fotoiniciador.

Métodos de impresión y de secado

Un método de impresión (por ej., impresión por inyección) y de secado de una imagen de tinta que consiste en imprimir una composición de tinta sobre un sustrato para formar una marca y secar la marca por exposición a la luz (por ej., luz visible, radiación ultravioleta con una longitud de onda inferior a 400 nanómetros aproximadamente, o una combinación de las mismas).

En referencia a las FIGS. 1A-1C, un conjunto de impresión de una impresora de inyección para imprimir sobre un sustrato incluye un cabezal de impresión que tiene un depósito para la tinta en el cabezal de impresión, una boquilla y un accionador (por ej., una fuente de calor o un elemento piezoeléctrico). El conjunto también incluye un depósito primario para la tinta conectado al cabezal de impresión. Durante su uso, el accionador se activa (por ej., calentando la tinta y/o aplicando energía oscilatoria a la tinta que se encuentra dentro del depósito del cabezal de impresión) para eyectar la tinta desde la boquilla en forma de una o más gotitas dirigidas al sustrato. La tinta que entra en contacto con el sustrato forma una marca, que puede secarse (por ej., por exposición a la luz). Aunque solo se muestra una composición de una tinta, el conjunto de impresión puede configurarse de modo que imprima marcas formadas a partir de cada una de múltiples composiciones de tintas. Además, el conjunto de impresión puede incluir múltiples boquillas.

Ejemplos de sustratos incluye fibra (por ej., madera o papel), vidrio, polímeros y placas de circuitos impresos (por ej., una placa de circuitos de Vermont Circuits, Inc., número de pieza 5454, Brattleboro, Vermont).

Para el secado de la marca(s), puede utilizarse una fuente lineal de radiación para formar un área uniforme deseada de exposición a la luz de uno o más sustratos. La fuente lineal puede incluir una lámpara ultravioleta (por ej. irradiación F300 con una bombilla D y un semi-reflector de aluminio Fusion UV Inc.). Pueden utilizarse otras lámparas (por ej., una lámpara H o una lámpara V). También pueden utilizarse otros medios adecuados de impresión y secado tales como los métodos de impresión descritos en: Leach, R.H., Pierce, R.J., The Printing Ink Manual, Blueprint (Chapman & Hall), 5ª ed., 1993. Un ejemplo de un sistema de impresión es el sistema Markem 4000 que puede obtenerse en Markem Corp., Nuevo Hampshire.

En algunas realizaciones, puede aplicarse una o más marcas sobre un sustrato. A continuación la marca(s) se quita (por ej., por acción mecánica (por ej., frotamiento), lavado o ambos).

Se aplica al menos una marca adicional sobre el sustrato (por ej., en un lugar superpuesto al menos parcialmente (por ej., en su mayor parte o completamente) al lugar ocupado por la marca(s) anterior). La marca(s) adicional puede

tener una forma esencialmente idéntica a las marcas anteriores (por ej., ambas pueden tener la misma forma o color). La marca adicional puede tener sustancialmente (por ej., solo) algunas propiedades diferentes de las marcas anteriores (por ej., propiedades relacionadas con el color (por ej., tono, tinte, o similares) o la forma). Las marcas adicionales se secan (por ej., exponiéndolas a la luz). Tal realización puede resultar útil si, por ejemplo, se desea modificar el aspecto (por ej., propiedades relacionadas con el color o la forma) de una marca antes del secado de la tinta de la marca.

En algunas realizaciones, una marca se expone a una luz (por ej., radiación UV) solo después de al menos 2 segundos aproximadamente (por ej., al menos 5 segundos aproximadamente, al menos 10 segundos aproximadamente, al menos 20 segundos aproximadamente, al menos 30 segundos aproximadamente, al menos 1 minuto aproximadamente, al menos 5 minutos aproximadamente, al menos 10 minutos aproximadamente, al menos 30 minutos aproximadamente, al menos 60 minutos aproximadamente, al menos 90 minutos aproximadamente, al menos 5 horas aproximadamente, al menos 10 horas aproximadamente, al menos 16 horas aproximadamente, o al menos 24 horas aproximadamente).

En algunas realizaciones, se forma al menos una marca sobre cada uno de múltiples sustratos (por ej., al menos 2 sustratos, al menos 3 sustratos, al menos 5 sustratos, al menos 10 sustratos, al menos 25 sustratos, al menos 50 sustratos). Tras la formación de la(s) marca(s) sobre los múltiples sustratos, los sustratos se secan exponiéndolos a la luz.

EJEMPLOS

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

Ejemplo 1: Tintas UV-epoxi que incluyen monómeros basados en siloxano

Se prepararon composiciones de tinta que incluían monómeros catiónicos curables con UV, tal como se muestra en la Tabla 1 inferior, 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 fotoiniciador se solvata y se mezclara con el resto de los materiales. Todas las muestras eran compatibles. A continuación se invirtieron los frascos con las composiciones de tinta al menos 20 veces. En cada frasco se introdujo una barra de agitación magnética que luego se agitó durante 10-15 minutos aproximadamente con un leve calentamiento. A continuación se dejaron enfriar las muestras y se prepararon 0,5 mililitros de pruebas de tinta extendidas sobre un sustrato (platinas de vidrio). Las pruebas de tinta extendidas se expusieron al sistema UV Fusion 300 bajo una bombilla D (reflector semielíptico de aluminio) a distintas velocidades de la cinta en pies por minuto (fpm).

Ninguna de las muestra era adherente inmediatamente después de la exposición UV y no se observaron arrugas en la superficie en las muestras secas a 0,03 m/seg. (5 fpm). La adhesión de las muestras secas a diferentes velocidades de secado se ensayó según la prueba de frotamiento con acetona y de resistencia al rayado. De la serie PC, la muestra C es la que tiene las mejores propiedades de la película a 0,13 m/seg. (25 fpm), pasando parcialmente el frotamiento con acetona. Esta muestra presentó un secado de hasta 1,27 m/s (250 fpm)

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

Tabla 1: Tintas de monómero epoxi catiónico que incluyen monómeros basados en siloxano

Material	A	B	C
PC1000		21 %	
PC2003		11 %	32 %
Uvacure 1500	32 %		
Erisys GE-21	32 %	32 %	32 %
Erisys GE-30	32 %	32 %	32 %
UVI 6992	6 %	6 %	6 %

Se determine la viscosidad de cada muestra utilizando el Reómetro Programable de Brookfield a 68 °C a 60 rpm utilizando el husillo n°. 18. Las muestras se colocaron en un frasco del reómetro de aluminio y se introdujeron en el Reómetro. Se dejó que la muestra se equilibrara a 68 °C durante 15 minutos antes de recoger los puntos de datos. La viscosidad de todas las muestras era de entre 0,001 y 0,016 Pa.s (10 ~ 16 cps) (a 68 °C, excepto la de la muestra C (~ 0,019 Pa.s (19 cps)), lo que suponía una buena viscosidad eyectable de la impresora de inyección.

Ejemplo 2: Tintas UV-epoxi que incluyen monómeros de oxetano

Se prepararon composiciones de tinta que comprendían al menos uno de dos monómeros basados en oxetano diferentes (3,3'-oxibis(metilen)bis(3-etiloxetano) (DOX) y 1,4-bis(((3-etiloxetan-3-il)metoxi)metil)benceno (XDO)). Las composiciones se prepararon igual que en el Ejemplo 1, con un calentamiento a 70 °C para facilitar la mezcla. Todas las muestras eran compatibles. Las composiciones se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Tintas epoxi que incluyen un monómero basado en oxetano

Material	2A	2B
UVACURE 1500	55,50	55,00
UVI 6992	5	5
9,10-Dietoxiantraceno	0,5	0,5
Sulfuro de dodecilo	0,3	0,3
Kester K-56	1,5	1,5
TiO ₂	10	10
DOX	27,20	17,70
XDO	0	10
* los valores se indican en porcentaje en peso		

Se expusieron pruebas de tinta extendidas (de 0,5 mililitros cada una) de las muestras de tinta sobre una platina de vidrio bajo el sistema UV Fusion 300 bajo la bombilla D (reflector semielíptico de aluminio) a 0,03 m/seg. (5 fpm). Ninguna de las muestras era adherente inmediatamente después de la exposición UV y no se observaron arrugas en la superficie. Las muestras pasaron la prueba de frotamiento con acetona y de resistencia al rayado a unas velocidades de exposición de 0,03 m/seg. (5 fpm).

Las viscosidades se determinaron utilizando el Reómetro Programable Brookfield al igual que en el Ejemplo 1. La viscosidad de la composición 2A era de 0,0122 Pa.s (12,2 cps) a 68 °C y la viscosidad de la composición 2B era de 0,0154 Pa.s (15,4 cps) a 68 °C.

Para evaluar el rendimiento durante la inyección, las composiciones 2A y 2B se introdujeron en un cabezal de impresión Nova de 300 dpi (Spectra Corporation, Hanover, Nuevo Hampshire) y se inyectaron a 68 °C. Se prepararon varias marcas de las dos composiciones (2A y 2B), se dejaron secar bajo la bombilla D a 5 fpm con y sin calentamiento postsecado (5 minutos en horno a 110 °C). Se ensayó el rendimiento de las marcas secadas mediante la prueba de dureza del lápiz ASTM 3363. El valor de la prueba sobre un sustrato de vidrio de todas las muestras fue de 5H o superior.

Ejemplo 3: Tintas UV-epoxi que incluyen un iniciador de sulfuro

Se prepararon composiciones de tinta que incluían una concentración diferente de sulfuro de dodecilo mezclando los componentes de cada muestra según lo descrito en el Ejemplo 1. Las composiciones se muestran en la Tabla 3. Todas las muestras eran compatibles.

Tabla 3: Tintas epoxi que incluyen un inhibidor de sulfuro

Material	3A	3B	3C	3D
UVACURE 1500	38,00	38,00	38,00	38,00
DOX	44,50	44,50	44,50	44,50
TiO ₂	10,00	10,00	10,00	10,00
UVI 6992	5	5	5	5
9,10-Dietoxiantraceno	0,5	0,5	0,5	0,5
Kester K-48	2	2	2	2

Sulfuro de dodecilo	0	0,3	0,5	1
* los valores se indican en porcentaje en peso				

Se guardó una cantidad de cada muestra (50 gramos aproximadamente) en una (jarra de polipropileno negra de 23,6 centilitros) en un lugar oscuro a una temperatura de 70 °C. Se recogieron alícuotas de las composiciones de tinta a los 3, 7 y 14 días. Se determinó la viscosidad de la tinta de cada alícuota utilizando el Reómetro Programable de Brookfield usando un husillo del n°. 18. La viscosidad inicial de cada tinta fue de 0,0093 Pa.s (9,3 cps) a 68 °C. Las viscosidades de las tintas (68 °C) se muestran en la Tabla 4 inferior.

Tabla 4: Viscosidades de tintas con inhibidores de sulfuro

	Inhibidor de sulfuro	Día 3 (Pa.s)	Día 7 (Pa.s)	Día 14 (Pa.s)
3A	0%	0,016 (10,6 cps)	0,03049 (30,49 cps)	Forma de gel sólido
3B	0,3 %	0,00915 (9,15 cps)	0,014 (10,4 cps)	0,016 (16 cps)
3C	0,5 %	0,00935 (9,35 cps)	0,0105 (10,05 cps)	0,01175 (11,75 cps)
3D	1,0 %	0,0098 (9,8 cps)	0,01 (10,0 cps)	0,002 (10,2 cps)

Tras 7 días, las viscosidades de las composiciones 3B, 3C y 3D no habían variado sustancialmente, mientras que la composición 3A era significativamente más viscosa. Tras 14 días, la composición 3B presentó un ligero aumento de la viscosidad (0,005 Pa.s (5 cps) aproximadamente), pero las viscosidades de las composiciones 3C y 3D habían aumentado 0,002 Pa.s (2 cps) aproximadamente o menos. Este experimento se repitió con los mismos resultados.

Todas las publicaciones, patentes, solicitudes y referencias citadas en este documento revelan enseñanzas que pueden utilizarse junto con esta solicitud.

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. Ejemplos incluyen éteres vinílicos o una combinación de éteres vinílicos y monómeros epoxi.

REIVINDICACIONES

1. Un método que consiste en:
inyectar un chorro de tinta sobre un sustrato para formar una marca, en donde la tinta comprende un compuesto polimerizable catiónicamente, un sistema fotoiniciador, un compuesto de sulfuro inhibidor de la polimerización que es un compuesto de sulfuro de difenilo o un compuesto de sulfuro de dialquilo, y un colorante; y el secado de la por exposición de la marca a la luz.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el compuesto de sulfuro de dialquilo es sulfuro de dodecilo.
3. El método de la reivindicación 1, en donde el compuesto polimerizable catiónicamente comprende un compuesto de epóxido.
4. El método de la reivindicación 3, en donde el compuesto polimerizable catiónicamente comprende al menos uno de entre un compuesto de epóxido de siloxano, un compuesto de epóxido cicloalifático o un compuesto de epóxido de éter glicidílico.
5. El método de la reivindicación 3, en donde el compuesto de epóxido tiene múltiples anillos epoxi.
6. El método de la reivindicación 3, en donde la tinta comprende al menos un 20 % en peso aproximadamente de un compuesto de oxetano y al menos un 20 % en peso aproximadamente del compuesto de epóxido.
7. Una composición que comprende:
un compuesto polimerizable catiónicamente; un sistema fotoiniciador; un compuesto de sulfuro inhibidor de la polimerización que es un compuesto de sulfuro de difenilo o un compuesto de sulfuro de dialquilo; y un colorante.
8. La composición de la reivindicación 7, en donde la composición tiene una viscosidad inferior a 0,05 Pa.s (50 centipoises) aproximadamente.
9. La composición de la reivindicación 8, en donde la viscosidad de la tinta determinada a una temperatura de 68 °C aumenta un 10 % aproximadamente o menos tras el almacenamiento de la tinta en un lugar oscuro durante 7 días.
10. La composición de la reivindicación 8, en donde el compuesto de sulfuro de dialquilo es sulfuro de dodecilo.
11. Una boquilla de impresora de inyección que comprende la composición de la reivindicación 7.
12. Un cartucho de impresora de inyección que comprende:
un depósito que comprende una composición que contiene:
un compuesto polimerizable catiónicamente;
un sistema fotoiniciador; un compuesto de sulfuro inhibidor de la polimerización que es un compuesto de sulfuro de difenilo o un compuesto de sulfuro de dialquilo; y
un colorante.

10

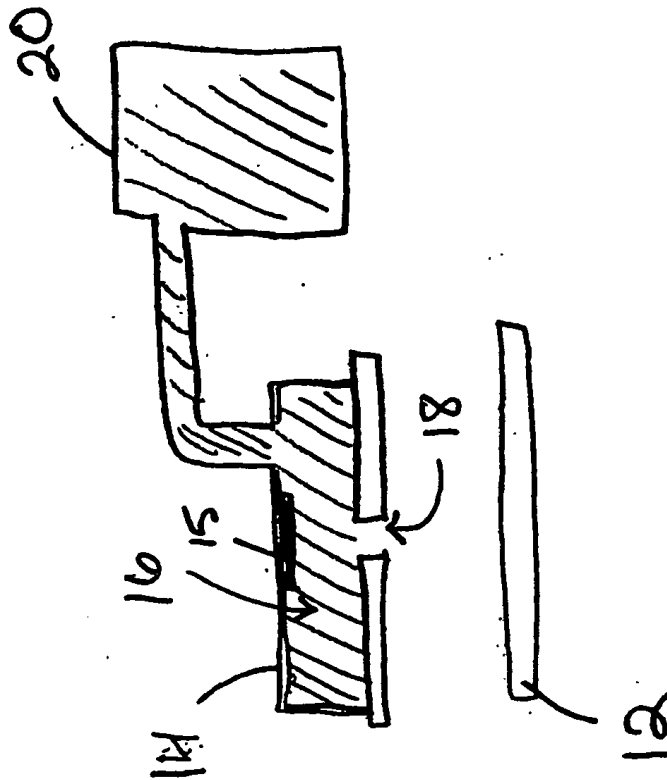


Fig. 1A

10

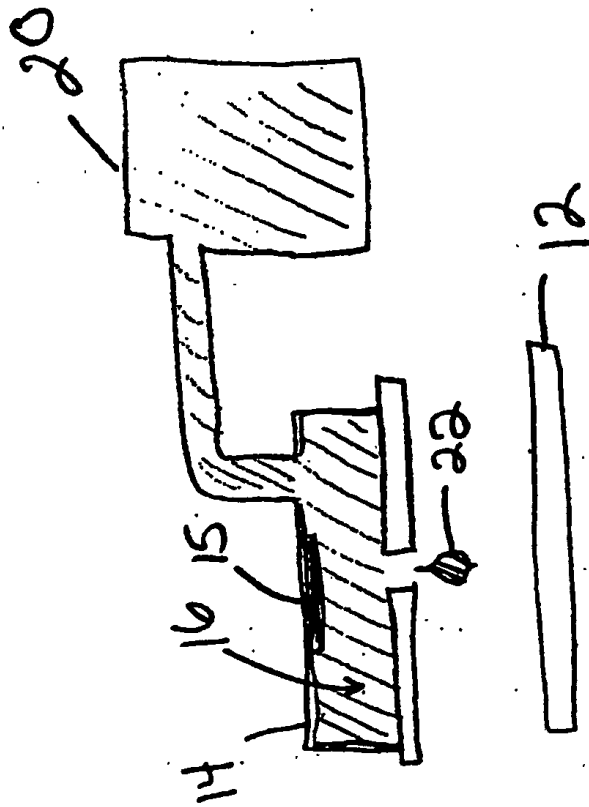


Fig. 1B

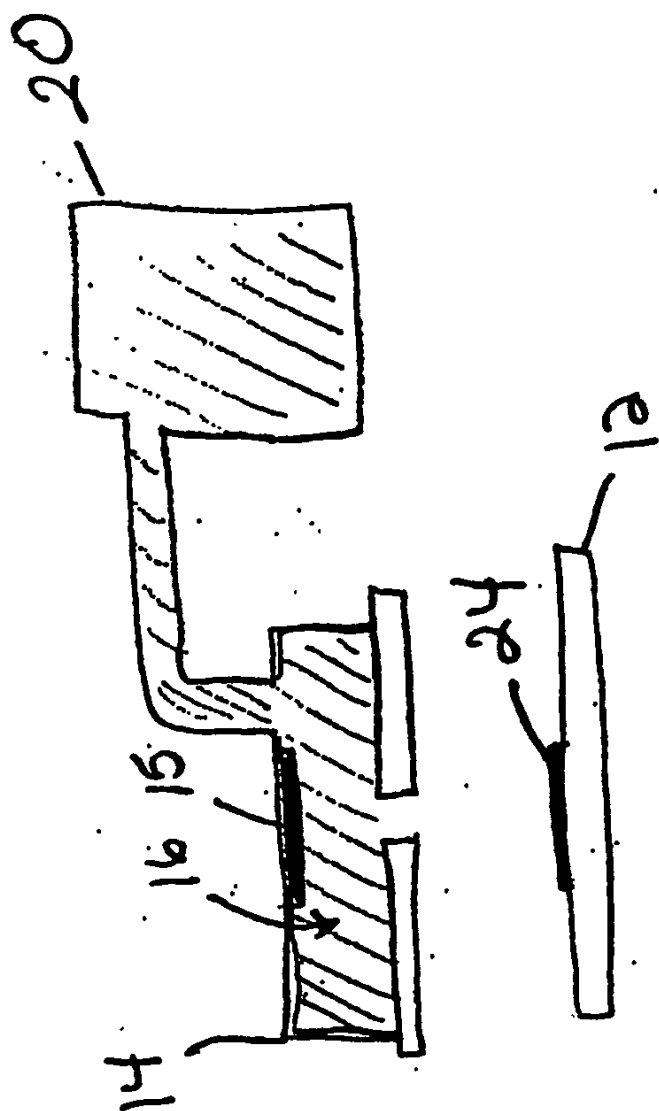


Fig. 1c