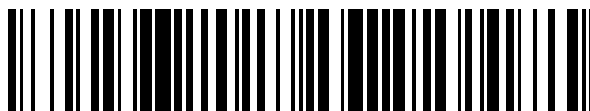


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 425**

51 Int. Cl.:

C09D 11/00

(2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2007** **E 07119177 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015** **EP 2053100**

54 Título: **Métodos de impresión por inyección de tinta con tintas de inyección curables por radiación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
20.07.2015

73 Titular/es:

AGFA GRAPHICS N.V. (100.0%)
SEPTESTAAT 27
2640 MORTSEL, BE

72 Inventor/es:

CLAES, ROLAND

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 541 425 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

Métodos de impresión por inyección de tinta con tintas de inyección curables por radiación.

5 Campo de la invención

La presente invención hace referencia a conjuntos de tintas de inyección curables por radiación y su uso en métodos de impresión por inyección de tinta.

10 Antecedentes de la invención

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

20 Cuando se expulsa la tinta de inyección sobre un receptor de tinta, la tinta incluye típicamente un vehículo líquido y uno o más sólidos, tales como tintes o pigmentos y polímeros. Las composiciones de tinta pueden dividirse aproximadamente en:

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

30 Debe estar claro que los primeros tres tipos de composiciones de tinta son más adecuados para un medio receptor absorbente, mientras que las tintas de fusión en caliente y las tintas curables por UV pueden imprimirse también sobre receptores de tinta no absorbentes. Debido a los requisitos térmicos que plantean las tintas de fusión en caliente en los sustratos, especialmente las tintas curables por radiación se han ganado el interés de la industria en aplicaciones de impresión por inyección de tinta.

35 El comportamiento y la interacción de una tinta curable por UV en un receptor de tinta sustancialmente no absorbente resultó ser bastante complicado en comparación con tintas acuosas en receptores de tinta absorbentes. En particular, una difusión óptima y controlada de la tinta en el receptor de tinta demostró ser problemática y se observaron problemas de adhesión en el uso de diferentes tipos de receptores de tinta no absorbentes.

40 Una manera de abordar estos problemas consiste en desarrollar y utilizar diferentes conjuntos de tintas para diferentes tipos de sustratos, pero esto no es una solución preferida ya que el cambio de las tintas en la impresora y el cabezal de impresión es laborioso y realmente no es una solución viable para un entorno de impresión industrial.

45 La adhesión puede estar influenciada por el uso de diferentes compuestos polimerizables, agentes tensioactivos, aglutinantes y / o disolventes orgánicos. En el documento US 6 814 791 (DOMINO PRINTING SCIENCES) se divulgan métodos de impresión por inyección de tinta en los que la composición de tinta que comprende acetato de metilo como disolvente se imprime sobre sustratos de propileno y etileno. El uso de un disolvente adecuado normalmente resulta en el hinchamiento o disolución parcial de la superficie del sustrato que lleva a una mejor adhesión, pero también puede causar problemas de taponamiento de los inyectores en el cabezal de impresión, debido a la evaporación del disolvente. En el documento WO 2005/047405 (VUTEK) se divulgan otros disolventes, tales como acetato de 2-butoxi etilo.

55 Se sabe que la adhesión de las tintas curables por radiación también se puede promover en los sustratos de cloruro de polivinilo, cuando se utilizan uno o más monómeros que son adecuados para el hinchamiento del sustrato de PVC y que se seleccionan del grupo formado por acrilato de tetrahidrofurfurilo, diacrilato de 1,6-hexanodiol y caprolactama de N-vinilo. Sin embargo, la adhesión a los sustratos de policarbonato se promueve cuando se utilizan uno o más monómeros que son adecuados para el hinchamiento del sustrato de policarbonato y que se seleccionan del grupo que consiste en diacrilato de neopentilglicol propoxilado, acrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo y diacrilato de polietilenglicol. Como una consecuencia es preciso realizar una mezcla "óptima" de monómeros adecuados para hinchar tanto los sustratos de cloruro de polivinilo como los sustratos de policarbonato. A menudo tal compromiso, mediante el cual se obtiene una adhesión aceptable en varios receptores de tinta, haciendo una mezcla compleja de ingredientes, tiene un efecto negativo sobre la estabilidad de la dispersión de una tinta de inyección pigmentada.

65 Asimismo, se han asociado problemas de adhesión a la contracción de una capa de tinta después de curación por

radiación. En este aspecto, las tintas catiónicas han sido consideradas superiores en comparación con las tintas polimerizables por radicales libres. En el documento EP-A 1 705 229 (FUJI) se divulgan tintas de inyección catiónicamente polimerizables con una buena adhesión y estabilidad en el almacenamiento.

5 En el documento US 2004166253 (KONICA MINOLTA) se divulgan monómeros específicos para tintas catiónicas que presentan una adhesión mejorada, en el que la tinta de inyección curable comprende un compuesto epoxi que comprende un grupo epoxi alicíclico y un grupo éster de ácido graso epoxidado.

10 En el documento US 6 310 115 (AGFA) se divulgan composiciones de tinta de inyección curables por radiación que comprenden monómeros curables por radiación que contienen funciones de viniléter y acrilato, que se pueden curar, tanto por polimerización catiónica y polimerización por radicales libres.

15 En lugar de adaptar las tintas de inyección utilizadas, se ha convertido en el enfoque general la modificación de la química de la superficie del receptor de tinta, ya sea por un pre-tratamiento como el plasma o el tratamiento por corona o mediante la aplicación de una capa superficial adecuada, la denominada imprimación.

20 El tratamiento de descarga de corona y el tratamiento de plasma aumentan el costo, la complejidad y el mantenimiento de los equipos utilizados para procesar los sustratos. Los sustratos pueden contener impurezas o irregularidades importantes que pueden interferir con el tratamiento del sustrato, y por lo tanto, no resultan en la difusión y adhesión uniformes de la tinta.

25 La otra posibilidad es la aplicación de una imprimación antes de la inyección de la tinta de inyección. En general, la capa de la superficie está cubierta y secada o curada antes de la inyección de la tinta de inyección como, por ejemplo, en el proceso de impresión con tinta de inyección en el documento EP-A 1 671 805 A (AGFA) y US 2003 021 961 (3M), pero también puede ser una capa superficial húmeda, sin curar como en WO 00/30856 (XAAR).

30 Sin embargo, no hay disponible una única composición de una capa superficial adecuada para todos los distintos sustratos. En el documento WO 2006/111707 (SUN CHEMICAL) se divulga un proceso de impresión por inyección de tinta en el que:

35 i) se aplica una imprimación a un material de sustrato,
ii) se imprime tinta por inyección de tinta sobre el sustrato imprimado,
iii) se evalúa una característica relativa a la calidad de impresión,
iv) se ajusta la composición de la imprimación dependiendo de la característica relativa a la calidad de impresión
40 evaluada, y
v) se aplica la composición de imprimación ajustada al material del sustrato y se imprime tinta por inyección de tinta sobre el material de sustrato imprimado para producir un producto impreso. Aunque puede que con este enfoque sea posible resolver todos los problemas de adhesión, el método de ensayo y ajuste de la capa superficial sigue siendo un método que lleva mucho tiempo y realmente no es una solución viable para un entorno de impresión industrial.

45 Por lo tanto, sigue habiendo necesidad de tener tintas de inyección curables por radiación que se adhieran bien a múltiples sustratos. Sería deseable tener un método sencillo y rápido para mejorar la adhesión.

45 Divulgación de la invención

45 Objetos de la invención

50 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método de impresión por inyección de tinta rápido y sencillo que presenta una buena adhesión a múltiples sustratos.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un conjunto de tintas de inyección para obtener una adhesión mejorada a múltiples sustratos.

55 Estos y otros objetos adicionales de la invención se harán evidentes en la siguiente descripción.

55 Resumen de la invención

60 En general, pueden observarse tres situaciones con respecto a la adhesión a un sustrato de tintas de inyección catiónicamente polimerizables y polimerizables por radicales libres:

- 60 1. Tanto la tinta de inyección catiónicamente polimerizable como la polimerizable por radicales libres se adhieren bien al sustrato,
2. Una tinta de inyección catiónicamente polimerizable se adhiere mucho mejor al sustrato que una tinta de inyección polimerizable por radicales libres, y
- 65 3. Una tinta de inyección polimerizable por radicales libres se adhiere mucho mejor al sustrato que una tinta de

inyección catiónicamente polimerizable.

Se ha descubierto, sorprendentemente, que un compuesto catiónicamente polimerizable que tiene al menos un grupo funcional (met)acrilato podría utilizarse ventajosamente en una imprimación curable para mejorar la adhesión, cuando la imprimación curable se formule para tener un mecanismo de polimerización distinto al de las tintas curables que tienen una mala adhesión al sustrato.

Los objetos de la presente invención se realizan mediante un método de impresión por inyección de tinta tal y como se define en la reivindicación 1.

Los objetos de la presente invención también se realizan mediante un conjunto de tintas de inyección tal y como se define en la reivindicación 9.

Los objetos de la presente invención también se realizan mediante el uso tal y como se define en la reivindicación 15.

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

Definiciones

El término "tinte", como se usa en la divulgación de la presente invención, hace referencia a un colorante que tiene una solubilidad de 10 mg/l o superior en el medio en el que se aplica y en las condiciones ambientales correspondientes.

El término "pigmento" se define en DIN 55943, incorporado al presente documento como referencia, como un agente colorante que es prácticamente insoluble en el medio de aplicación en las condiciones ambientales correspondientes, teniendo por lo tanto una solubilidad inferior a 10 mg/l en este medio.

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

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

El término "imprimación" se utiliza en la divulgación de la presente invención como sinónimo para la primera composición curable.

El término "radiación actínica", como se usa en la divulgación de la presente invención, hace referencia a la radiación electromagnética capaz de iniciar reacciones fotoquímicas.

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

Métodos de impresión por inyección de tinta

Tal y como se reivindica, el método de impresión por inyección de tinta comprende las etapas de:

- a) proporcionar una primera composición curable por radiación que es curable por polimerización catiónica,
 - b) aplicar una capa de la primera composición curable por radiación sobre un sustrato,
 - c) curar la capa, y
 - d) aplicar por chorro sobre la capa curada una segunda composición curable por una polimerización distinta al de la primera composición, pero seleccionada del grupo que consta de la polimerización por radicales libres y la polimerización catiónica,
- caracterizado porque la primera composición comprende un compuesto catiónicamente polimerizable que tiene al menos un grupo (met)acrilato en una cantidad de al menos un 25% en peso, más preferiblemente de al menos un 30% en peso, con respecto al peso total de la primera composición curable.

En una primera realización, se emplean tintas curables por radiación que son polimerizadas por polimerización por radicales libres en combinación con una imprimación catiónicamente polimerizable que comprende un compuesto que es polimerizable tanto por polimerización por radicales libres como por polimerización catiónica. En sustratos en los que las tintas polimerizables por radicales libres se adhieren bien al sustrato o incluso mejor de lo que se adherirían tintas catiónicas, no es necesario usar la imprimación catiónicamente polimerizable. Sin embargo, la imprimación entra en juego en sustratos sobre los que resulta más adecuado imprimir con tintas catiónicamente curables por radiación, ya que dan lugar imágenes que se adhieren mejor al sustrato. La imprimación se aplica al

sustrato como una capa, por ejemplo, por recubrimiento o por expulsión a chorro. Al exponer la imprimación curable por radiación a radiación actínica, se produce la polimerización catiónica del compuesto que es polimerizable tanto por polimerización por radicales libres como por polimerización catiónica. Se cree que, tras el curado de la imprimación, grupos funcionales acrilato no curados presentes en la superficie de la imprimación curada se reticulan con los compuestos polimerizables por radicales libres en la tinta curable por radicales libres aplicada por chorro sobre la imprimación curada. Al curarse la tinta inyectada, se obtiene una buena unión adhesiva entre la capa de tinta y el sustrato/imprimación.

En una realización preferida, la primera composición curable por radiación es una composición clara, especialmente sobre sustratos opacos.

En otra realización preferida, la primera composición curable por radiación es una composición blanca que contiene, preferiblemente, dióxido de titanio como pigmento blanco. Las imprimaciones blancas pueden utilizarse de manera ventajosa, por ejemplo, sobre sustratos transparentes para aumentar el contraste y la viveza de tintas de color.

La primera composición curable por radiación puede comprender al menos un componente seleccionado del grupo que consta de un compuesto fluorescente, un compuesto fosforescente, un compuesto termocrómico, un compuesto iridiscente y una partícula magnética. Esto resulta ventajoso a la hora de incorporar una medida de seguridad en la imagen impresa sin que la imagen impresa se vea afectada en condiciones de visión normales.

El sustrato para una imprimación catiónicamente polimerizable, o primera composición curable por radiación, se selecciona, preferiblemente, del grupo que consta de polipropileno y policarbonato.

El sustrato para una imprimación polimerizable por radicales libres, o primera composición curable por radiación, se selecciona, preferiblemente, del grupo que consta de papel, polimetilmetacrilato y cloruro de polivinilo.

Primeras composiciones curables por radiación

La primera composición curable por radiación, o imprimación, es una composición que puede aplicarse (en forma de recubrimiento) o imprimirse sobre un sustrato. No hay limitación real con respecto a la técnica de recubrimiento o impresión usada para aplicar una capa de la primera composición curable por radiación.

Entre las técnicas de recubrimiento adecuadas se incluyen el recubrimiento por inmersión, el recubrimiento por cuchilla, el recubrimiento por extrusión, el recubrimiento por centrifugación, el recubrimiento en cascada y el recubrimiento por cortina.

Entre las técnicas de impresión adecuadas se incluyen la impresión offset, la flexografía, la impresión en huecogrado, la serigrafía y impresión por inyección de tinta. En una realización preferida, la primera composición curable por radiación o la imprimación se aplica por pulverización o por chorro, lo más preferiblemente por impresión por inyección de tinta.

El espesor seco de la capa curada de la primera composición curable por radiación es, preferiblemente, de 20 µm como máximo, más preferiblemente de 15 µm como máximo y lo más preferiblemente de 10 µm como máximo. El espesor seco de la capa curada de la primera composición curable por radiación es, preferiblemente, de entre 1 y 8 µm, más preferiblemente de entre 2 y 6 µm.

En una realización preferida, la primera composición curable por radiación es una composición curable por UV.

En una realización, la primera composición curable por radiación se prepara in-situ, es decir en o cerca de la impresora de inyección de tinta añadiendo uno o más fotoiniciadores a una composición que contiene el compuesto que es polimerizable tanto por polimerización por radicales libres y por polimerización catiónica.

En otra realización, la primera composición curable por radiación contiene al menos un fotoiniciador. La imprimación es una primera composición catiónicamente polimerizable curable por radiación. En consecuencia, el fotoiniciador es al menos uno o más fotoiniciadores catiónicos, tales como generadores de fotoácido.

La primera composición curable por radiación también pueden contener adicionalmente al menos un inhibidor.

La primera composición curable por radiación también pueden contener adicionalmente al menos un agente tensioactivo.

Preferiblemente, la primera composición curable por radiación no contiene un componente evaporable, como un disolvente orgánico o agua. Sin embargo, en ocasiones puede resultar ventajoso incorporar una cantidad pequeña de un disolvente orgánico en la imprimación para mejorar la adhesión a la superficie del receptor de tinta tras el curado por UV. En este caso, la cantidad de disolvente añadida puede encontrarse en cualquier rango que no

ocasiona problemas de latencia, resistencia al disolvente y la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV), y es, preferiblemente, de entre el 0,1 y el 10,0% en peso, particularmente preferiblemente de entre el 0,1 y el 5,0% en peso, con respecto al peso total de la primera composición curable por radiación.

- 5 La viscosidad de la primera composición curable por radiación es preferiblemente inferior a 100 mPa.s a 30°C y a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹. La viscosidad de la tinta de inyección es preferiblemente inferior a 30 mPa.s, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y lo más preferiblemente de entre 2 y 10 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹ y una temperatura de eyección de entre 10 y 70°C.

10 Segunda composición curable por radiación

La segunda composición curable por radiación comprende uno o más colorantes, más preferiblemente, pigmentos de color. La segunda composición curable por radiación también se denomina de aquí en adelante tinta de inyección curable por radiación.

- 15 En una realización preferida, se emplea un conjunto de segundas composiciones curables por radiación que comprenden colorantes. Tal conjunto de segundas composiciones curables por radiación también se denomina de aquí en adelante conjunto de tintas de inyección curables por radiación.

- 20 Preferiblemente, el conjunto de tintas de inyección curables por radiación comprende al menos una tinta de inyección curable amarilla (Y), al menos una tinta de inyección curable cian (C) y al menos una tinta de inyección curable magenta (M) y preferiblemente también al menos una tinta de inyección curable negra (K). Además, el conjunto de tintas de inyección CMYK curables puede ampliarse con tintas adicionales como tinta roja, verde, azul y/o naranja para aumentar adicionalmente la gama de colores de la imagen. Asimismo, el conjunto de tintas CMYK
25 puede ampliarse mediante la combinación de tintas de densidad total y de baja densidad para las tintas de color y/o las tintas negras con el fin de mejorar la calidad de la imagen al reducir la granulación. El conjunto de tintas de inyección CMYK curables también puede ampliarse con tintas adicionales para colores especiales, tales como la plata o el oro, que son importantes en ciertas aplicaciones de impresión por inyección de tinta, por ejemplo carteles y
30 cartones publicitarios.

En una realización preferida, el conjunto de tintas de inyección curables por radiación incluye una tinta de inyección curable por radiación incolora, por ejemplo, para influir en el lustre de una imagen impresa.

- 35 En una realización muy preferida, el conjunto de tintas de inyección curables por radiación comprende al menos una primera composición curable y al menos una segunda composición curable.

En una realización muy preferida, el conjunto de tintas de inyección curables por radiación comprende al menos una primera composición curable catiónicamente polimerizable y al menos una segunda composición curable polimerizable por radicales libres. Una realización preferida del mismo es un conjunto de tintas de inyección curables
40 por radiación que comprende una tinta de inyección catiónicamente polimerizable blanca y/o incolora y al menos una tinta de inyección polimerizable por radicales libres cian, al menos una tinta de inyección polimerizable por radicales libres magenta, al menos una tinta de inyección polimerizable por radicales libres amarilla y al menos una tinta de inyección polimerizable por radicales libres negra.

- 45 En una realización preferida, el conjunto de tintas de inyección curables por radiación es un conjunto de tintas de inyección curable por UV.

Las tintas de inyección curables por radiación contienen al menos un fotoiniciador. La imprimación es una primera composición curable por radiación que es catiónicamente polimerizable, y, por consecuencia, las tintas de inyección
50 curables por radiación contienen un fotoiniciador de radicales libres, es decir un fotoiniciador Norrish de tipo I o un fotoiniciador Norrish de tipo II.

- En el caso de las tintas de inyección polimerizables por radicales libres, además también pueden contener al menos un coiniador o un sinergista de polimerización. Con frecuencia se utiliza un compuesto de amina terciaria como
55 coiniador. La cantidad de coiniador o de coiniadores oscila en general entre 0,10 y 50% en peso, preferiblemente entre 0,05 y 25% en peso, preferiblemente entre 0,1 y 10% en peso, con respecto, en cada caso, al peso total de la tinta de inyección curable.

Las tintas de inyección curables por radiación también pueden contener adicionalmente al menos un inhibidor.

- 60 Las tintas de inyección curables por radiación también pueden contener adicionalmente al menos un tensioactivo.

Preferiblemente, la tinta de inyección curable por radiación no contiene un componente evaporable como un disolvente orgánico o agua.

65

La tinta de inyección curable por radiación puede contener un sinergista de dispersión para mejorar la calidad de dispersión de la tinta de color en la tinta de inyección. Preferiblemente, al menos la tinta de inyección magenta contiene un sinergista de dispersión. Puede usarse una mezcla de sinergistas de dispersión para mejorar aún más la estabilidad de la dispersión

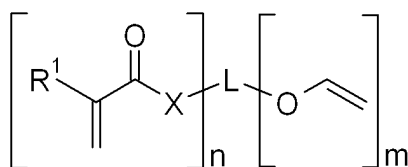
La viscosidad de la tinta de inyección es preferiblemente inferior a 100 mPa.s a 30°C y a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹. La viscosidad de la tinta de inyección es preferiblemente inferior a 30 mPa.s, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y lo más preferiblemente de entre 2 y 10 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹ y una temperatura de eyección de entre 10 y 70°C.

Compuestos polimerizables tanto por polimerización por radicales libres y por polimerización catiónica

Los compuestos polimerizables tanto por polimerización por radicales libres y por polimerización catiónica tienen al menos un grupo funcional polimerizable polimerización por radicales libres, tal como un grupo acrilato, y al menos un grupo funcional catiónicamente polimerizable, tal como un grupo viniléter, un grupo epóxido o un grupo oxetano.

Una clase preferida de compuestos polimerizables tanto por polimerización por radicales libres y por polimerización catiónica son los acrilatos de viniléter. Compuestos polimerizables tanto por polimerización por radicales libres y por polimerización catiónica son aquellos descritos en US 6 310 115 (AGFA). Compuestos particularmente preferidos son metacrilato de 2-(2-viniloxietoxi)-etilo, lo más preferiblemente el compuesto es acrilato de 2-(2- viniloxietoxi)-etilo.

El compuesto polimerizable tanto por polimerización por radicales libres y por polimerización catiónica es preferiblemente un monómero curable por radiación representado por la Fórmula (I):



Fórmula (I)

en la que

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

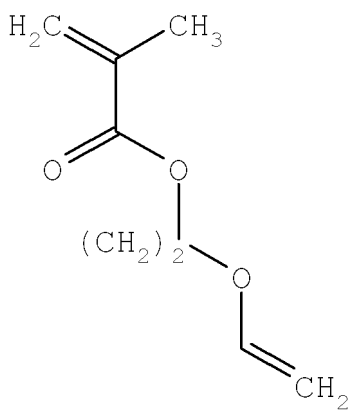
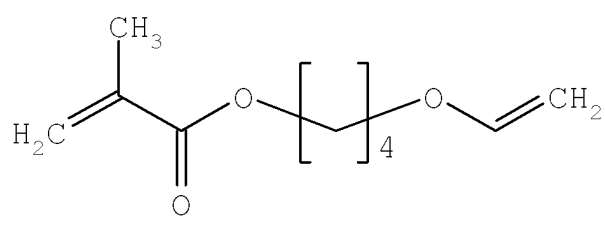
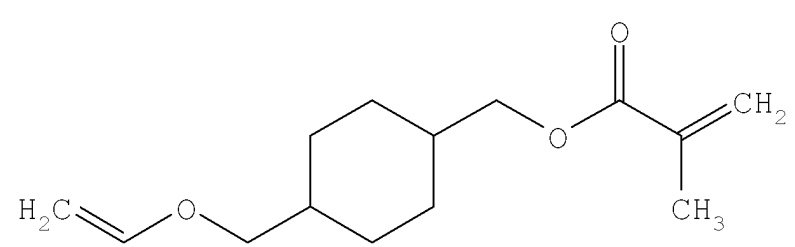
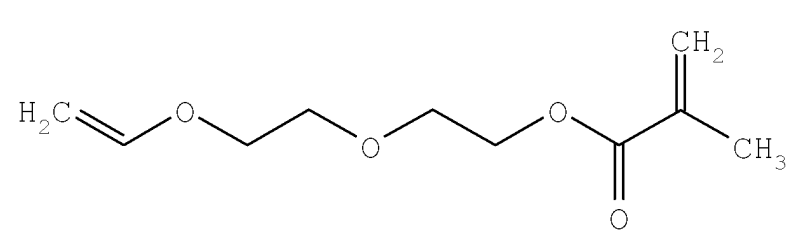
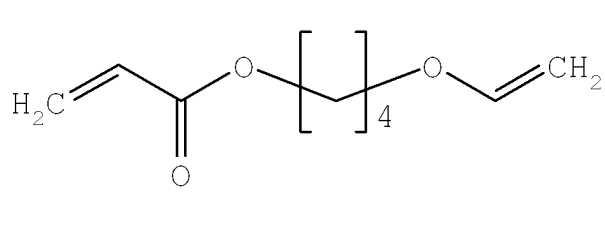
L representa un grupo de enlace que comprende al menos un átomo de carbono,

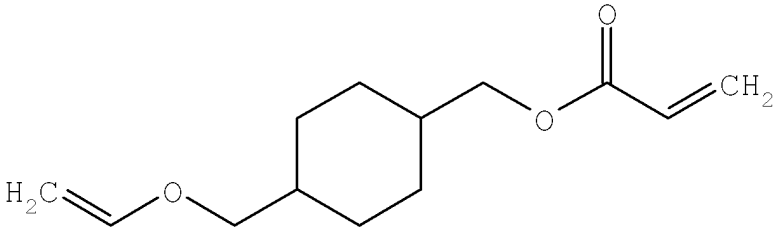
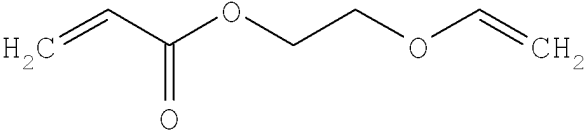
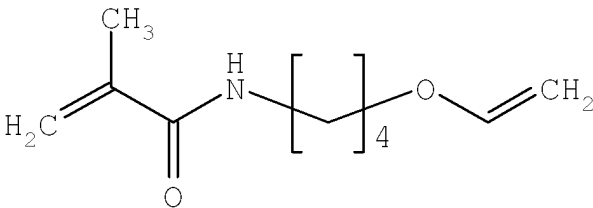
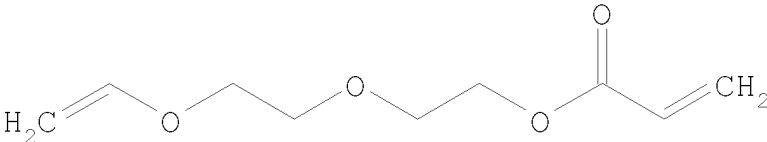
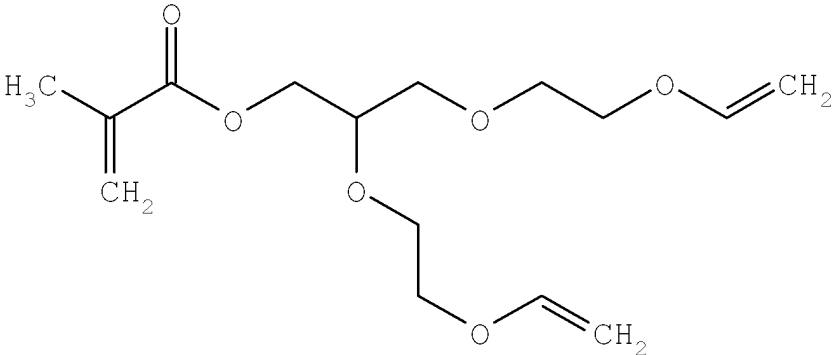
X representa O, S o NR² en el que R² tiene el mismo significado que R¹, cuando X = NR², L y R² pueden formar conjuntamente un sistema de anillo, y n y m representan independientemente un valor de 1 a 5.

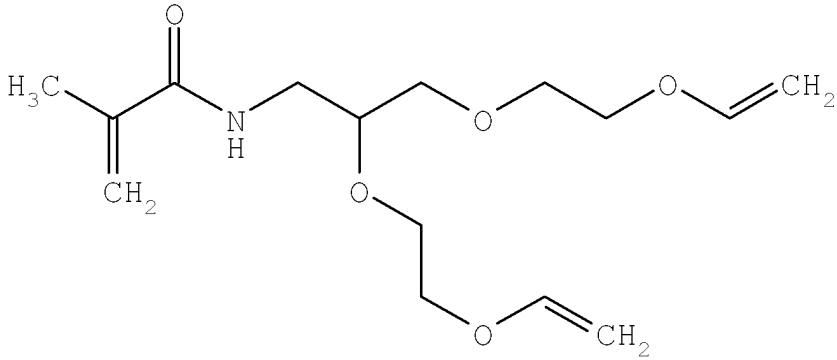
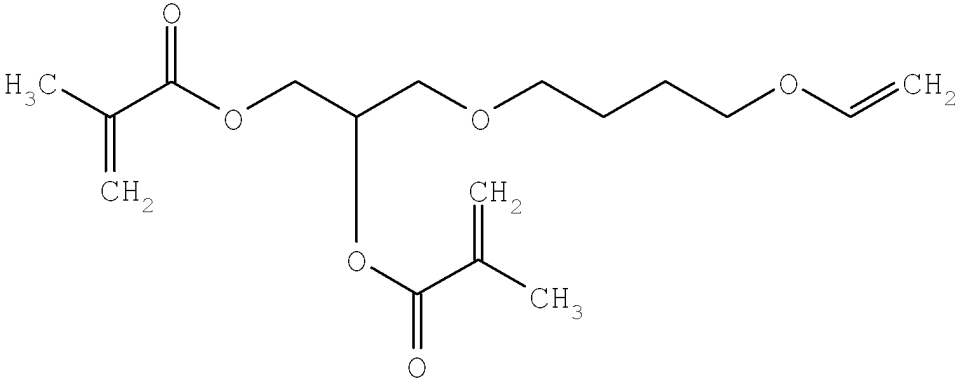
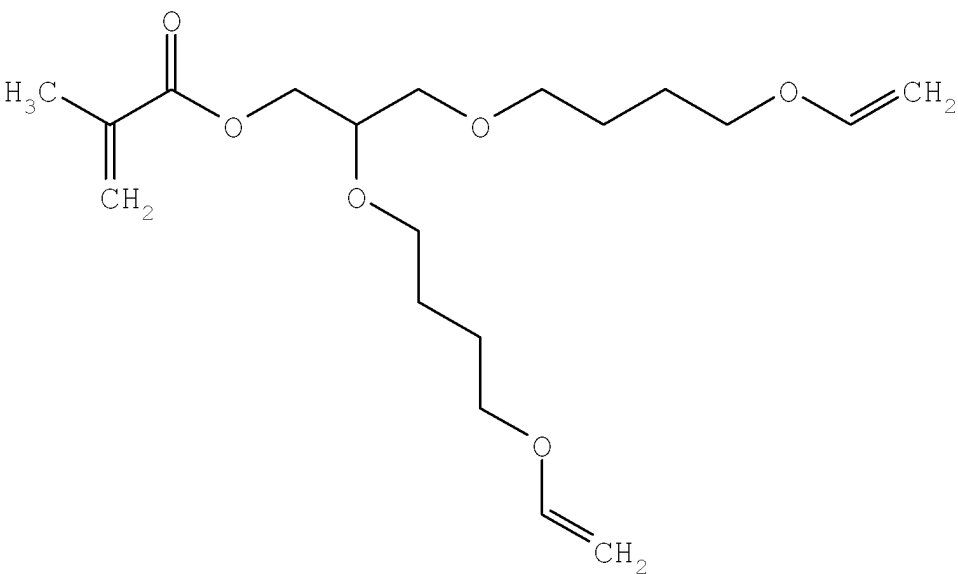
En una realización preferida, en el compuesto según la Fórmula (I), R¹ representa un átomo de hidrógeno, X representa O y n representa un valor de 1. Preferiblemente, el valor de m es 1, 2 o 3. Preferiblemente, L comprende 2, 3 o 4 átomo de carbono.

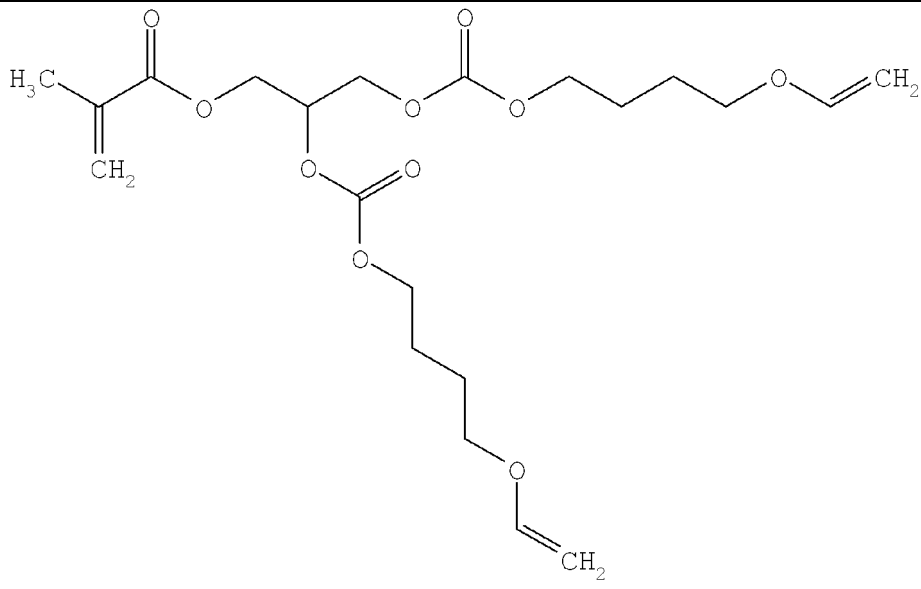
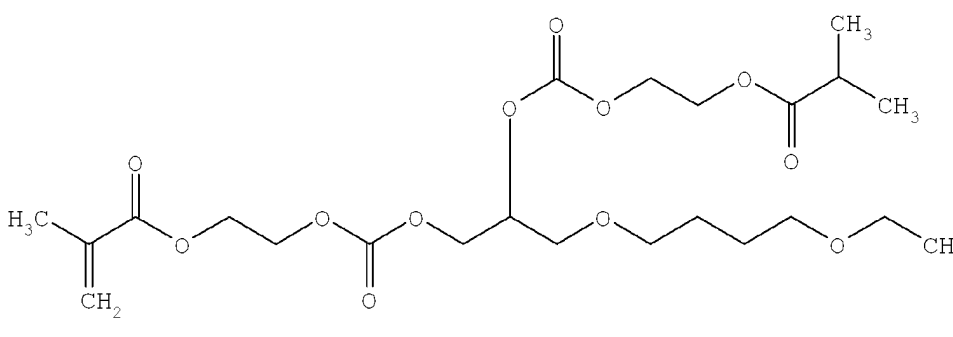
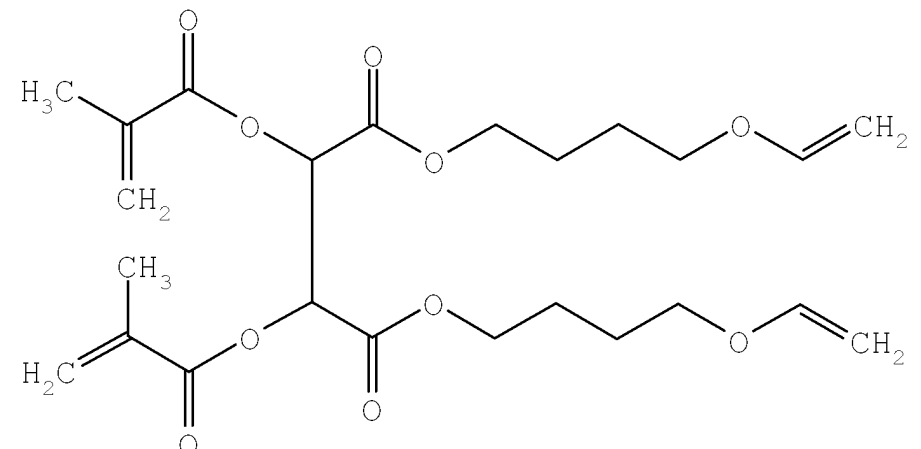
El compuesto polimerizable tanto por polimerización por radicales libres y por polimerización catiónica usado en el método de impresión por inyección de tinta según la presente invención se selecciona preferiblemente del grupo que consta de los monómeros listados en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

I. 1	
I. 2	
I. 3	
I. 4	
I. 5	
I. 6	

	
I. 7	
I. 8	
I. 9	
I. 10	
I. 11	

	 <chem>C=C(C)C(=O)NCC(COCCOC=C)OCCOC=C</chem>
I. 12	 <chem>C=C(C)C(=O)OCC(COCCOC=C)OCCOC=C</chem>
I. 13	 <chem>C=C(C)C(=O)OCC(COCCOC=C)OCCOC=C</chem>
I. 14	

	
I. 15	
I. 16	
I. 17	

I. 18	
I. 19	
I. 20	
I. 21	

I. 22	
I. 23	

Otros (met)acrilatos de éter vinílico adecuados son los descritos en las columnas 3 y 4 del documento B (NIPPON SHOKUBAI).

5 Los compuestos de la Tabla 1 pueden prepararse de acuerdo con los métodos de síntesis estándar conocidos por los expertos en el arte de la síntesis orgánica. En los documentos US 6310115 (AGFA) y US 67679890 B (NIPPON SHOKUBAI) se divulgan métodos de síntesis adecuados.

10 El compuesto polimerizable tanto por polimerización por radicales libres y por polimerización catiónica se usa, preferiblemente, en una cantidad de al menos un 20% en peso, más preferiblemente al menos un 30% en peso y lo más preferiblemente al menos un 40% en peso con respecto al peso total de la primera composición curable por radiación usada en el método de impresión por inyección de tinta según la presente invención.

15 En la primera composición curable por radiación usada en el método de impresión por inyección de tinta según la presente invención puede usarse un único compuesto o una mezcla de compuestos polimerizables tanto por polimerización por radicales libres y por polimerización catiónica.

20 También pueden usarse uno o más compuestos polimerizables tanto por polimerización por radicales libres como por polimerización catiónica en la segunda composición curable por radiación usada en el método de impresión por inyección de tinta según la presente invención.

Otros monómeros u oligómeros

En las primera y segunda composiciones curables por radiación puede usarse cualquier monómero u oligómero. Sin embargo, preferiblemente los monómeros y/o oligómeros en la primera composición curable por radiación polimerizan del mismo modo que el compuesto que es polimerizable tanto por polimerización por radicales libres como por polimerización catiónica. Esto significa que, para una primera composición curable por radiación polimerizable por radicales libres, los otros monómeros y/o oligómeros son también polimerizables por radicales libres. En el caso de una primera composición curable por radiación catiónicamente polimerizable, los demás monómeros y/o oligómeros son también catiónicamente polimerizables.

También puede emplearse una combinación de monómeros y/o oligómeros. Los monómeros y/o oligómeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad, y puede utilizarse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros y/o oligómeros mono-, di- o trifuncionales y de una funcionalidad superior. La viscosidad de la composición curable por radiación puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros.

Puede usarse cualquier compuesto polimerizable comúnmente conocido en la técnica. Entre ellos se incluyen monómeros de acrilato monofuncionales y/o plurifuncionales, oligómeros o prepolímeros, tales como acrilato de isoamilo, acrilato de estearilo, acrilato de laurilo, acrilato de octilo, acrilato de decilo, acrilato de isoamilstilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de 2-etilhexil-diglicol, acrilato de 2-hidroxibutilo, ácido 2-acriloiloxietilhexahidroftálico, acrilato de butoxietilo, acrilato de etoxidietilenglicol, acrilato de metoxidietilenglicol, acrilato de metoxipolietilenglicol, acrilato de metoxipropilenglicol, acrilato de fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de isobornilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxí-3-fenoxipropilo, acrilato de éter vinílico, etoxiacrilato de viniléter, ácido 2-acriloiloxietilsuccínico, ácido 2-acriloxietilftálico, ácido 2-acriloxietil-2-hidroxietil-ftálico, acrilato flexible modificado con lactona y acrilato de *t*-butilciclohexilo, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripopilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de dimetiloltriclodecano, diacrilato de aducto de bisfenol A OE (óxido de etileno), diacrilato de aducto de bisfenol A OP (óxido de propileno), diacrilato de hidroxipivalato neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, diacrilato de dimetiloltriclodecano alcoxilado y diacrilato de politetrametilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano modificado con OE, triacrilato de tri(propilenglicol), triacrilato de trimetilolpropano modificado con caprolactona, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritoletoxi, hexaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, tetraacrilato de glicerolpropoxi y hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactama o una *N*-vinilamida tal como, *N*-vinilcaprolactama o *N*-vinilformamida, o acrilamida o una acrilamida sustituida, tal como acrilolmorfolina.

Otros acrilatos monofuncionales adecuados incluyen acrilato de caprolactona, acrilato formal de trimetilolpropano cíclico, acrilato de nonil fenol etoxilado, acrilato de isodecilo, acrilato de isooctilo, acrilato de octildecilo, acrilato de fenol alcoxilado, acrilato de tridecilo y acrilato de ciclohexanona dimetanol alcoxilado.

Otros acrilatos difuncionales adecuados incluyen diacrilato de ciclohexanona dimetanol alcoxilado, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de dioxanglicol, diacrilato de dioxanglicol, diacrilato de ciclohexanona dimetanol, diacrilato de dietilenglicol y diacrilato de neopentilglicol.

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

Otros acrilatos con una funcionalidad aún superior incluyen tetraacrilato de di-trimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, acrilatos de glicol metoxilados y ésteres de acrilato.

Además, los metacrilatos que corresponden con los acrilatos mencionados anteriormente pueden usarse con estos acrilatos. De los metacrilatos, se prefieren metacrilato de metoxipolietilenglicol, metacrilato de metoxitrietilenglicol, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de ciclohexilo, dimetacrilato de tetraetilenglicol, etoximetacrilato viniléter y dimetacrilato de polietilenglicol debido a su sensibilidad relativamente alta y adhesión mayor a una superficie receptora de tinta.

Además, entre los oligómeros polimerizables adecuados se incluyen acrilatos epoxi, acrilatos de uretano alifáticos, acrilatos de uretano aromáticos, acrilatos de poliéster y oligómeros acrílicos de cadena lineal.

Ejemplos adecuados de compuestos de estireno son estireno, *p*-metilestireno, *p*-metoxiestireno, β -metilestireno, *p*-metil- β -metilestireno, α -metilestireno y *p*-metoxi- β -metilestireno.

Ejemplos adecuados de compuestos de vinilnaftaleno son 1-vinilnaftaleno, α -metil-1-vinilnaftaleno, β -metil-1-vinilnaftaleno, 4-metil-1-vinilnaftaleno y 4 metoxi-1-vinilnaftaleno.

Ejemplos adecuados de compuestos de *N*-vinilo son *N*-vinilcarbazol, *N*-vinilpirrolidona, *N*-vinilindol, *N*-vinilpirrol, *N*-

vinilfenotiacina, N-vinilacetoanilida, N-viniletilacetoamida, N-vinilsuccinimida, N-vinilftalimida, N-vinilcaprolactama y N-vinilimidazol.

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

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

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

15 Ejemplos de compuestos polimerizables catiónicos incluyen monómeros y/u oligómeros, epóxidos, éteres vinílicos, estirenos, oxetanos, oxazolininas, vinilnaftalenos, compuestos heterocíclicos de N-vinilo, compuestos de tetrahidrofurfurilo.

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

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

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

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

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

40 Ejemplos de éteres vinílicos que tienen al menos un grupo de éter vinílico incluyen n-butil vinil éter, isobutil vinil éter, octadecil vinil éter, ciclohexil vinil éter, butanodiol divinil éter, hidroxil butil vinil éter, ciclohexano dimetanol monovinil éter, fenil vinil éter, p-metilfenil vinil éter, p-metoxifenil vinil éter, α -metilfenil vinil éter, β -metilisobutil vinil éter y β -cloroisobutil vinil éter, dietilenglicol divinil éter, trietilenglicol divinil éter, n-propil vinil éter, isopropil vinil éter, dodecil vinil éter, dietilenglicol monovinil éter, ciclohexanodimetanol divinil éter, 4-(viniloxi)butil benzoato, bis[4-(vinil oxi)butil]adipato, bis[4-(vinil oxi)butil]succinato, 4-(viniloxi metil)ciclohexilmetil benzoato, bis[4-(viniloxi)butil]isofталato, bis[4-(viniloximetil) ciclohexil]metil]glutarato, tris[4-(viniloxi)butil]trimelitato, esteatita de 4-(viniloxi)butilo, bis[4-(viniloxi)butil]hexanodil-biscarbamato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]tereftalato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]isofталato, bis[4-(viniloxi)butil](4-metil-1,3-fenileno)-biscarbamato, bis[4-(viniloxi)butil](metilendi-4,1-fenilen)biscarbamato y 3-amino-1-propanol vinil éter.

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

Fotoiniciadores

55 Las primera y segunda composiciones curables por radiación contienen un fotoiniciador o un sistema fotoiniciador tal como, por ejemplo, uno o más fotoiniciadores y uno o más coiniadores. El fotoiniciador o sistema fotoiniciador absorbe luz y es responsable de la producción de las especies de iniciación, tales como radicales libres y cationes. Los radicales libres y los cationes son especies de alta energía que inducen la polimerización de monómeros, oligómeros y polímeros y con monómeros y oligómeros polifuncionales por lo que también inducen la reticulación.

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

65 Los fotoiniciadores de radicales libres pueden actuar como iniciadores Norrish de Tipo I o Tipo II. En la actualidad, las aminas terciarias se añaden mezcladas a fórmulas curables por radiación polimerizables por radicales libres por

dos razones fundamentales:

- i) Contrarrestan la inhibición de aire, siempre que la amina en particular contenga hidrógenos α abstraíbles, mediante la formación de radicales, capaces de participar (y desencadenar) una polimerización por radicales de grupos acrílicos. Las aminas terciarias pueden así utilizarse junto con los fotoiniciadores Norrish Tipo I para reducir la inhibición de aire y así aumentar la velocidad de curado, y
- ii) Son capaces de actuar como co-iniciadores junto con cetonas de tipo benzofenona, de manera que los grupos cetona excitados abstraen un hidrógeno de la amina, formando así radicales que fomentan la polimerización por radicales de grupos acrílicos y similares. Este fenómeno se denomina fotopolimerización de Norrish Tipo II.

Un iniciador de tipo Norrish I preferido se selecciona de entre el grupo que consiste en benzoinéteres, bencil cetales, α,α -dialcoxiacetofenonas, α -hidroxialquilfenonas, α -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, α -halocetonas, α -halosulfonas y α -fenilglioalatos.

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

En CRIVELLO, J.V., et al., "Chemistry & technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints. Volume III: Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation", 2ª edición, John Wiley & Sons Ltd en asociación con SITA Technology Ltd, London, UK, 1998 editado por Dr. G. Bradley, ISBN 0471 978922, p. 287 - 294, se describen fotoiniciadores adecuados.

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

Entre los fotoiniciadores adecuados disponibles en el mercado se incluyen Irgacure™ 127, Irgacure™ 184, Irgacure™ 500, Irgacure™ 907, Irgacure™ 369, Irgacure™ 1700, Irgacure™ 651, Irgacure™ 819, Irgacure™ 1000, Irgacure™ 1300, Irgacure™ 1870, Darocur™ 1173, Darocur™ 2959, Darocur™ 4265 y Darocur™ ITX, disponibles a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS, Genopol TX de RAHN AG, Lucirin™ TPO, disponible a través de BASF AG, Esacure™ KT046, Esacure™ KIP150, Esacure™ KT37 y Esacure™ EDB, disponibles a través de LAMBERTI, H-Nu™ 470 y H-Nu™ 470X, disponibles a través de SPECTRA GROUP Ltd.

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

Entre los fotoiniciadores catiónicos disponibles en el mercado adecuados se incluyen R-gen™ 1130, R-gen™ BF-1172, R-gen™ 261, Chivacure™ 1176 y Chivacure™ 1190 de Chitec Technology Co., Ltd., Irgacure™ 250 de Ciba Specialty Products, UV9387C y UV9380C de GE Silicones, Fotoiniciador Cyracure™ UVI-6976 y UVI-6992 de The Dow Chemical Company, series Omnicat™ de IGM Resins, incluyendo Omnicat 432™ (tipo sulfonio), Omnicat™ 440 (tipo yodonio), Omnicat™ 445 (tipo yodonio), Omnicat™ 550 y Omnicat™ 650 (tipo polimérico), Esacure™ 1064, Esacure™ 1187 y Esacure™ 1188 de Lamberti S.p.A., series Adeka Optomer™ SP de foto-iniciadores catiónicos de tipo sulfonio aromático de Adeka Corporation, por ejemplo Adeka Optomer™ SP-152, y OMPH076 de ABCR GmbH Co. KG, una mezcla de un sulfonio aromático y tioéter aromático (disponible en B S Specialties BV con el nombre comercial Sarcat KI85).

Las composiciones curables por radiación pueden contener un sistema foto-iniciador que contiene uno o más fotoiniciadores y uno o más sensibilizadores que transfieren energía al foto-iniciador o foto-iniciadores. Los sensibilizadores adecuados incluyen xanteno fotorreducible, fluoreno, benzoxanteno, benzotioxanteno, tiazina, oxazina, coumarina, pironina, porfirina, acridina, azo, diazo, cianina, merocianina, diarilmetilo, triarilmetilo, antraquinona, fenilendiamina, bencimidazol, fluorocromo, quinolina, tetrazol, naftol, bencidina, rodamina, índigo y/o tintes de indantreno. La cantidad del sensibilizador es en general del 0,01 al 15% en peso, preferiblemente del 0,05 al 5% en peso, en cada caso en base al peso total de la composición curable por radiación.

Por razones de seguridad, especialmente en aplicaciones de envasado de alimentos, se usan preferiblemente fotoiniciadores y/o co-iniciadores de difusión con impedimento.

Un iniciador de difusión con impedimento se selecciona, preferiblemente, del grupo que consta de iniciadores no poliméricos di- o multifuncionales, iniciadores oligoméricos o poliméricos y iniciadores polimerizables. Más preferiblemente, el fotoiniciador de difusión con impedimento se selecciona del grupo que consta de iniciadores poliméricos y polimerizables.

5 Una cantidad preferida de fotoiniciador de difusión con impedimento es de entre el 0,3 y el 50% y más preferiblemente entre el 1 y 15% en peso con respecto al peso total de composición o tinta de inyección curable por radiación.

10 El fotoiniciador de difusión con impedimento adecuado puede contener uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un fotoiniciador del tipo Norrish I seleccionado del grupo que consta de benzoinéteres, bencil cetales, α,α -dialcoxiacetofenonas, α -hidroxialquilfenonas, α -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, α -halocetonas, α -halosulfonas y α -halofenilglioalatos.

15 El fotoiniciador de difusión con impedimento adecuado puede contener uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un iniciador del tipo Norrish II seleccionado del grupo que consta de benzofenonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas.

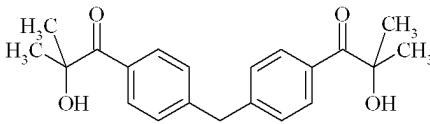
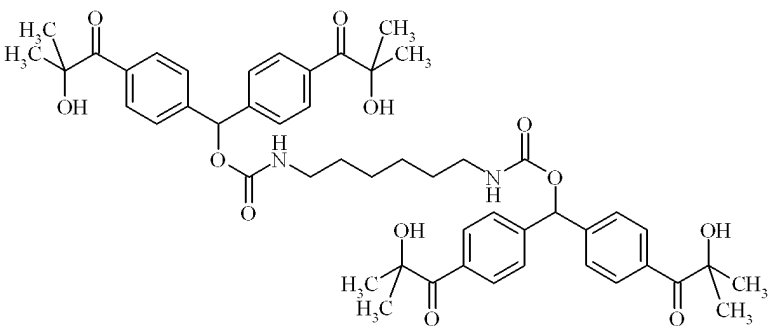
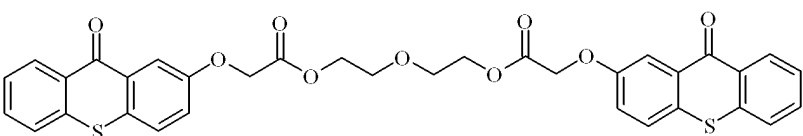
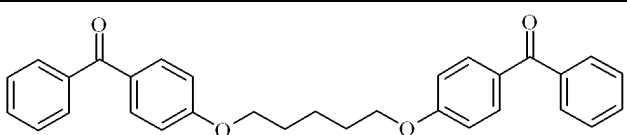
20 Otros fotoiniciadores adecuados para los grupos funcionales fotoiniciadores en la preparación de fotoiniciadores de difusión con impedimento se divulgan en CRIVELLO, J.V., et al., "Chemistry & technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints. Volume III: Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation, 2ª edición, John Wiley & Sons Ltd en asociación con SITA Technology Ltd, London, UK, 1998 editado por Dr. G. Bradley, ISBN 0471 978922, p. 287 - 294.

25 Fotoiniciadores difuncionales y multifuncionales

Iniciadores no poliméricos difuncionales y multifuncionales se han divulgado en WO 2005/040083 (LAMBERTI S.P.A), WO 2004/099262 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS) y en Burrows et al., Surface Coatings International, Part B: Coatings Transactions 87(B2), 127-135 (2004), y en Ye et al., Polymer 47(13), 4603-4612 (2006).

30 Iniciadores no poliméricos multifuncionales adecuados se listan en la siguiente Tabla 2, sin limitarse a los mismos.

Tabla 2

INI-A1	
INI-A2	
INI-A3	
INI-A4	

INI-A5	
INI-A6	
INI-A7	
INI-A8	
INI-A9	
INI-A10	

En comparación con sus análogos monofuncionales, se observó que los fotoiniciadores difuncionales y multifuncionales no poliméricos produjeron mucho menos extraíbles detectables. Otra ventaja, especialmente para tintas de inyección y composiciones curables por radiación inyectables (es decir que pueden aplicarse por chorro), es que los fotoiniciadores difuncionales y multifuncionales no poliméricos tienen una influencia limitada sobre la viscosidad, al contrario que los fotoiniciadores poliméricos.

Fotoiniciadores poliméricos

Iniciadores poliméricos adecuados han sido revisados recientemente por Hrdlovic P. (Polymer News, 30(6), 179-182 (2005) y Polymer News, 30(8), 248-250 (2005)) y Corrales T. (Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 159 (2003), 103-114). Otros fotoiniciadores poliméricos interesantes se pueden encontrar en CRIVELLO, J.V., et al., Chemistry & technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints. Volume III: Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation, 2^a edición, John Wiley & Sons Ltd en asociación con SITA Technology Ltd, London, UK, 1998, editado por Dr. G. Bradley, ISBN 0471 978922, p. 208 - 224.

Fotoiniciadores poliméricos y oligoméricos particularmente adecuados se han divulgado por Bertens et al. (RadTech

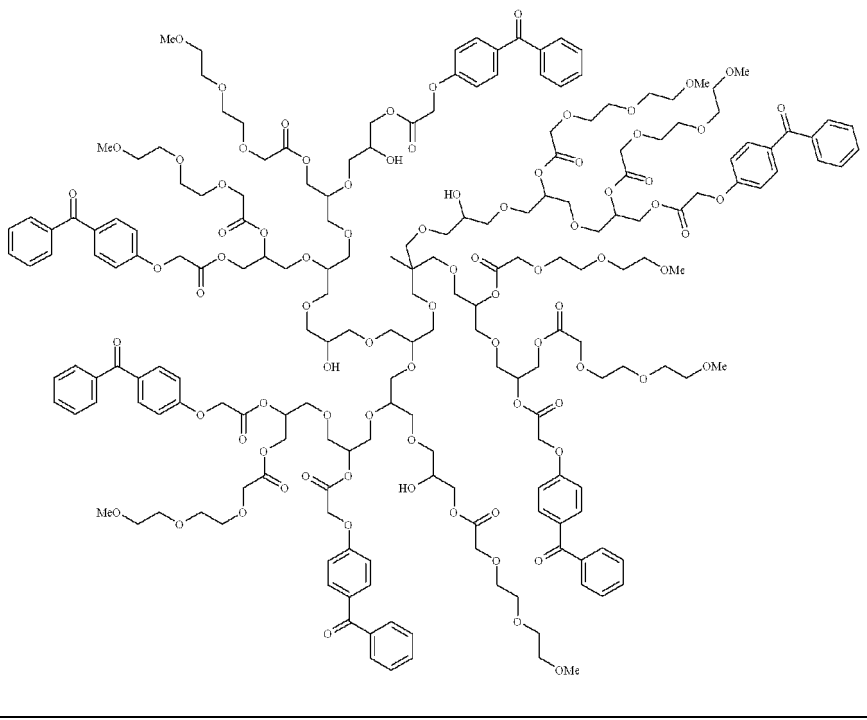
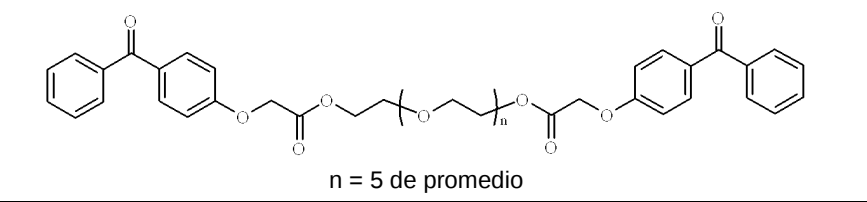
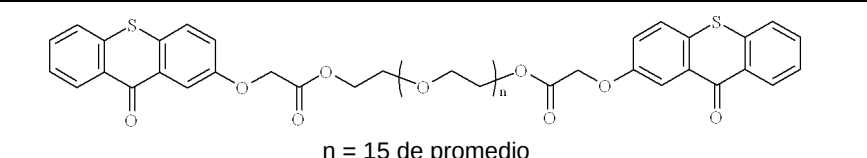
Europe 05, Conference Proceedings (2005) 1, 473-478), en WO 03/033452 (COATES BROTHERS) y en WO 03/033492 (COATES BROTHERS).

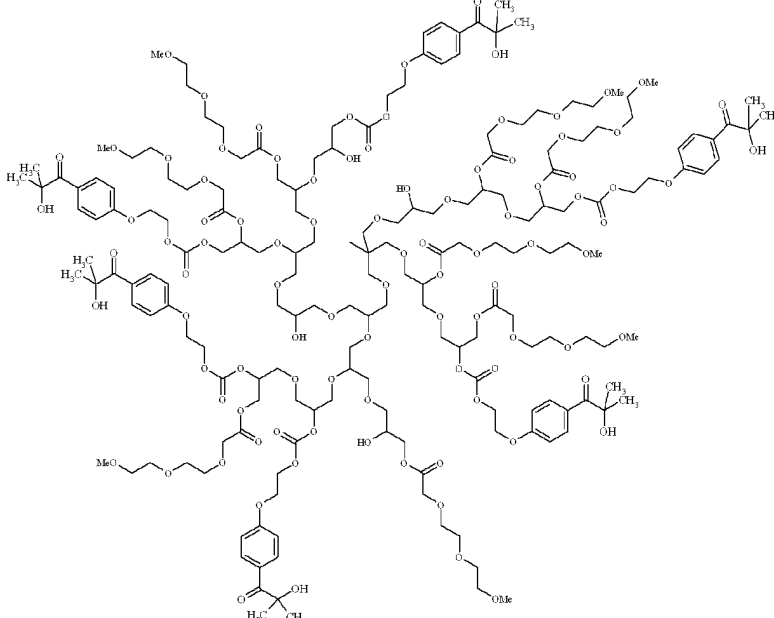
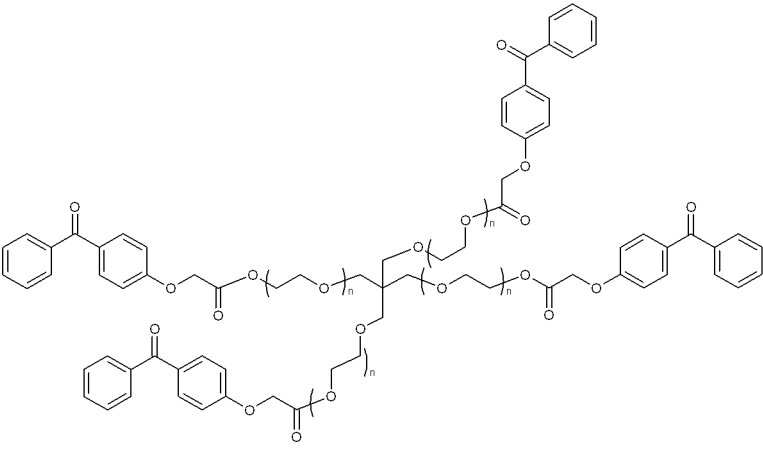
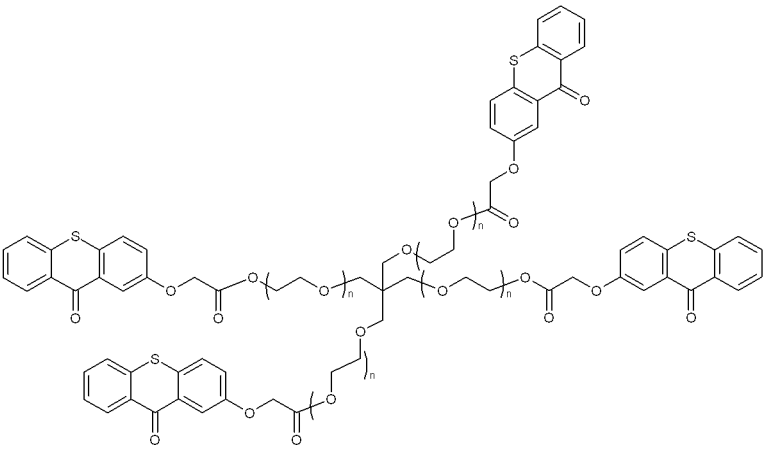
5 Con el fin de obtener una baja viscosidad, la arquitectura polimérica preferida utilizable en las composiciones curables por radiación eyectables por chorro y las tintas de inyección es una arquitectura polimérica dendrítica, más preferiblemente una arquitectura polimérica hiperramificada. Fotoiniciadores poliméricos hiperramificados preferidos para las composiciones curables por radiación según la presente invención son los descritos los documentos US 2006014851 (AGFA) y US 2006014853 (AGFA).

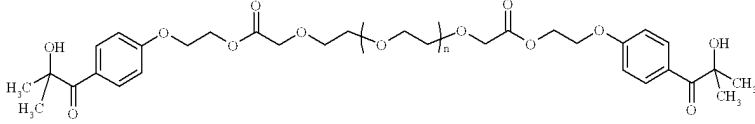
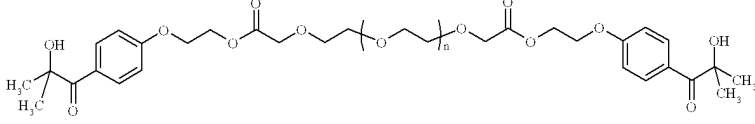
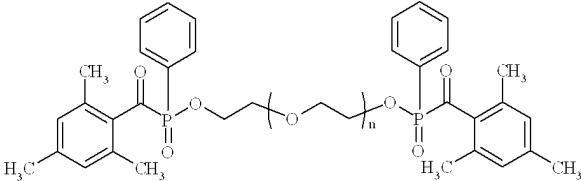
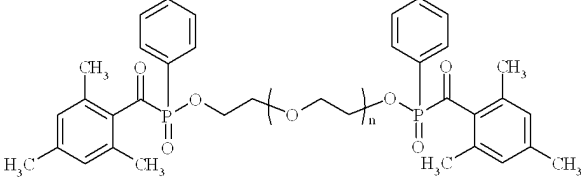
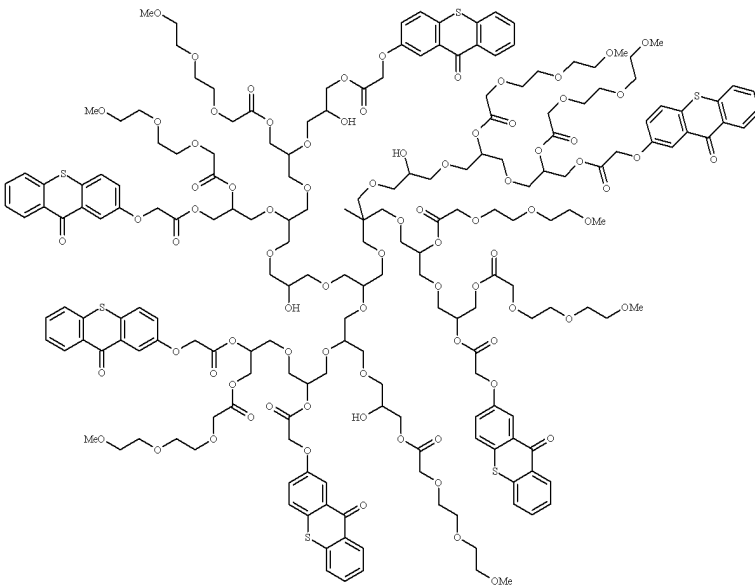
10 En la siguiente Tabla 3 se listan iniciadores poliméricos y oligoméricos adecuados, sin limitarse a los mismos. En aras de la claridad, las estructuras hiperramificadas (INI-B1, INI-B4 y INI-B11) se ilustran con un único peso molecular (MW) específico y un grado de sustitución de la mezcla.

Tabla 3

15

INI-B1	
INI-B2	 n = 5 de promedio
INI-B3	 n = 15 de promedio

INI-B4	
INI-B5	 derivado de etoxilato de pentaeritritol (15/4 EO/OH)
INI-B6	 derivado de etoxilato de pentaeritritol (15/4 EO/OH)

INI-B7	 derivado de poli(etilenglicol)-bis(carboximetil)-éter con un MW de 250
INI-B8	 derivado de poli(etilenglicol)-bis(carboximetil)-éter con un MW de 600
INI-B9	 derivado de poli(etilenglicol) con un MW de 200
INI-B10	 derivado de poli(etilenglicol) con un MW de 600
INI-B11	

Fotoiniciadores polimerizables

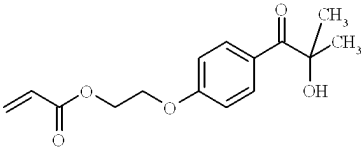
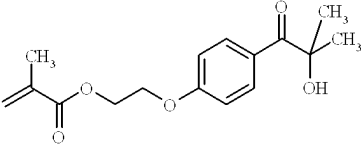
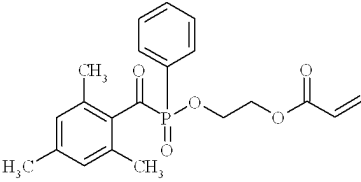
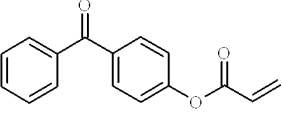
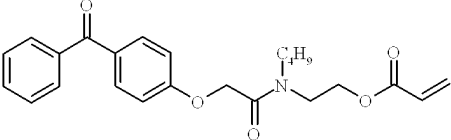
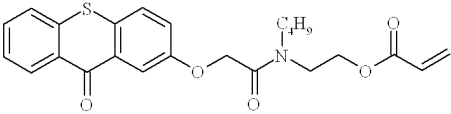
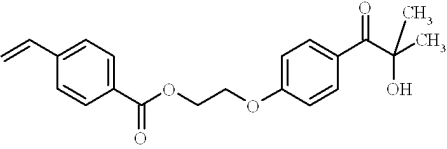
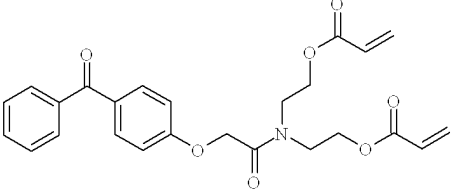
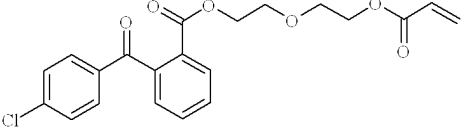
5 En los documentos DE 3534645 (MERCK) y EP 0377191 A (BASF) se han divulgado fotoiniciadores polimerizables adecuados. Otros fotoiniciadores polimerizables adecuados se han divulgado por Baeumer et al. (RADCUR '86, Conference Proceedings (1986), 4/43-4/55), Ruhlmann et al. (European Polymer Journal, 28(9), 1063-1067 (1992)) y

por Allen et al. (Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry: 130(1,2), 185-189 (1997)).

En la siguiente Tabla 4 se listan fotoiniciadores polimerizables preferidos, sin limitarse a los mismos.

5

Tabla 4

INI-C1	
INI-C2	
INI-C3	
INI-C4	
INI-C5	
INI-C6	
INI-C7	
INI-C8	
INI-C9	

INI-C10	
INI-C11	
INI-C12	
INI-C13	

Coiniciadores

En una realización preferida, los uno o más iniciadores son iniciadores de difusión con impedimento.

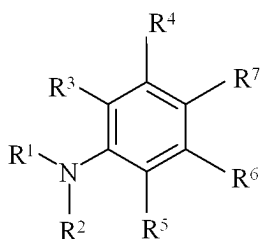
Un iniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente del grupo que consta de iniciadores di- o multifuncionales no poliméricos, iniciadores oligoméricos o poliméricos y iniciadores polimerizables. Más preferiblemente, el fotoiniciador de difusión con impedimento se selecciona del grupo que consta de iniciadores poliméricos y iniciadores polimerizables.

Un iniciador polimérico adecuado es Genopol™ AB1 de RAHN.

Un iniciador de difusión con impedimento preferido es un iniciador polimérico que posee una arquitectura polimérica dendrítica, más preferiblemente una arquitectura polimérica hiperramificada. Algunos iniciadores poliméricos hiperramificados preferidos para las composiciones curables por radiación según la presente invención son los descritos en el documento US 2006014848 (AGFA).

Otro iniciador de difusión con impedimento preferido son uno o más iniciadores polimerizables.

Un iniciador polimerizable preferido es un iniciador según la Fórmula (I):



Fórmula (I)

en la que

R¹ y R² se seleccionan independientemente del grupo consistente en un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo, R³ a R⁶ se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo

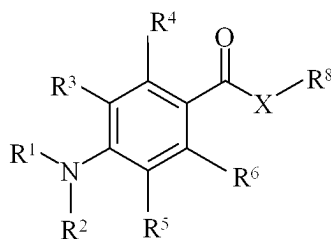
alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo acilo, un grupo tioalquilo, un grupo alcoxi, un halógeno, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo,

R^7 se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, un grupo aldehído, un grupo cetona, un grupo éster, un grupo amido, un grupo acilo, un grupo tioalquilo, un grupo alcoxi, un halógeno, un grupo nitrilo, un grupo sulfonato, un grupo sulfonamido, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo,

R^1 y R^2 , R^1 y R^3 , R^2 y R^5 , R^3 y R^4 , R^4 y R^7 , R^5 y R^6 y R^6 y R^7 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 8 miembros, y con la condición de que la amina aromática contenga al menos un hidrógeno α , y al menos uno de R^1 a R^7 comprende un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo consistente en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, éster alílico, éter alílico, éster de vinilo, éter de vinilo, fumarato, maleato maleimida y nitrilvinilo. En el co-iniciador polimerizable R^7 representa preferiblemente un grupo aceptor de electrones seleccionado del grupo consistente en un aldehído, una cetona, un éster y un amido, y más preferiblemente, cada uno de R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representa hidrógeno.

Los grupos alquilo, los grupos alquenilo, los grupos alquinilo, los grupos acilo, los grupos tioalquilo, los grupos alcoxi, los grupos aralquilo, los grupos alcarilo, los grupos arilo y los grupos heteroarilo usados para R^1 a R^7 pueden ser grupos sustituidos o no sustituidos, es decir pueden usarse grupos alquilo sustituidos o no sustituidos, grupos alquenilo sustituidos o no sustituidos, grupos alquinilo sustituidos o no sustituidos, grupos acilo sustituidos o no sustituidos, grupos tioalquilo sustituidos o no sustituidos, grupos alcoxi sustituidos o no sustituidos, grupos aralquilo sustituidos o no sustituidos, grupos alcarilo sustituidos o no sustituidos, grupos arilo sustituidos o no sustituidos y grupos heteroarilo sustituidos o no sustituidos.

En una realización preferida, el coiniador polimerizable corresponde a la Fórmula (II):



Fórmula (II),

en la que

R^1 a R^1 tienen el mismo significado tal y como se ha definido en la reivindicación 1,

X se selecciona del grupo que consta de en O, S y NR^9 ,

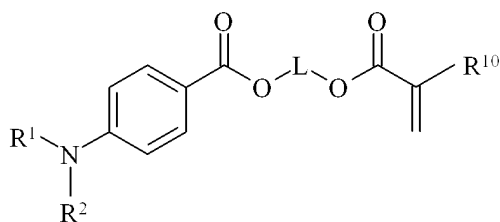
R^8 y R^9 se seleccionan independientemente del grupo que consta de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo,

R^1 y R^2 , R^1 y R^3 , R^2 y R^5 , R^3 y R^4 , R^5 y R^6 , R^4 y R^8 y R^6 y R^8 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de cinco a ocho miembros, y al menos uno de R^1 a R^6 y R^8 comprende un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consta de acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, éster alílico, éter alílico, éster de vinilo, éter de vinilo, fumarato, maleato, maleimida y nitrilvinilo. En el coiniador polimerizable, preferiblemente cada uno R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representa hidrógeno.

En una realización preferida del coiniador polimerizable según la Fórmula (II), R^1 representa metilo o etilo y R^2 comprende un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consta de acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, éster alílico, éter alílico, éster vinílico, éter vinílico, fumarato, maleato, maleimida y nitrilvinilo, y más preferiblemente, cada uno de R^3 , R^4 , R^5 y R^6 también representa hidrógeno.

En otra realización preferida del coiniador polimerizable según la Fórmula (II), R^1 y R^2 representan independientemente metilo o etilo y R^8 comprende un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consta de acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, éster alílico, éter alílico, éster vinílico, éter vinílico, fumarato, maleato, maleimida y nitrilvinilo, y más preferiblemente, cada uno de R^3 , R^4 , R^5 y R^6 también representa hidrógeno.

En una realización más preferida, el coiniador polimerizable corresponde a la Fórmula (III):



Fórmula (III),

en la que

R^1 y R^2 se seleccionan independientemente del grupo que consta de metilo, etilo, propilo y butilo,

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

R^{10} representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo o butilo.

En una realización preferida, el grupo de enlace divalente L comprende 1 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono y lo más preferiblemente 3 a 6 átomos de carbono.

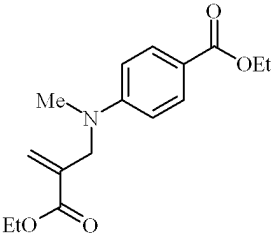
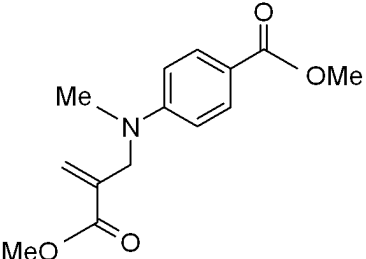
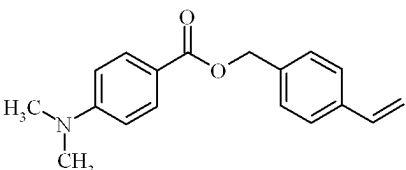
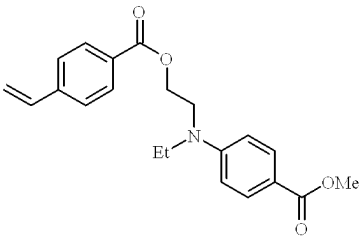
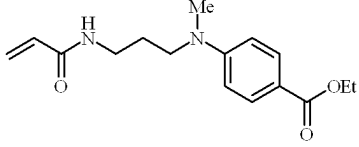
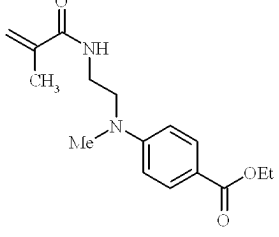
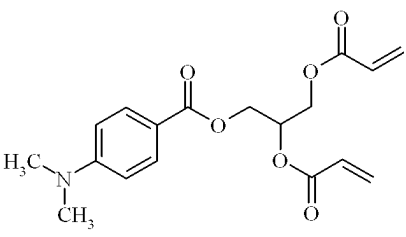
El coiniador polimerizable puede contener dos, tres o más grupos funcionales polimerizables etilénicamente insaturados seleccionados independientemente del grupo que consta de acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, éster alílico, éter alílico, éster vinílico, éter vinílico, fumarato, maleato, maleimida y nitrilvinilo.

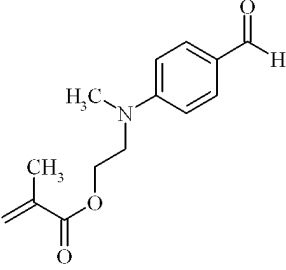
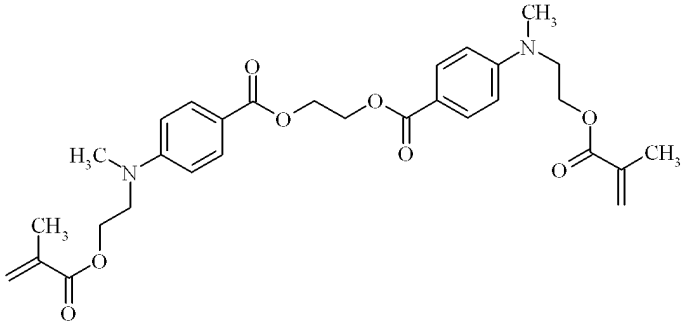
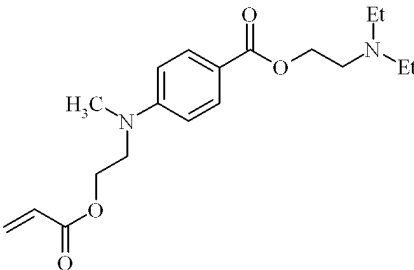
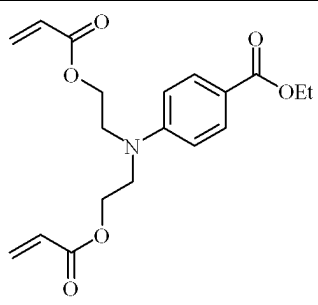
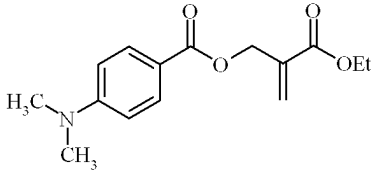
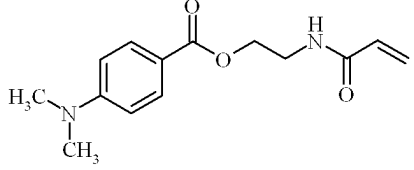
El coiniador polimerizable también puede contener más de un grupo funcional amina terciaria y, preferiblemente, el segundo o tercer grupo funcional amina terciaria es además una amina terciaria aromática, lo más preferiblemente un derivado de ácido dialquilamino-benzoico.

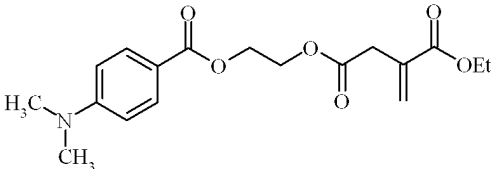
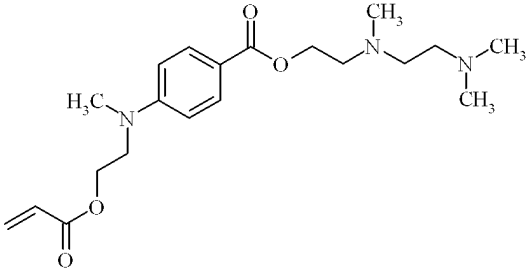
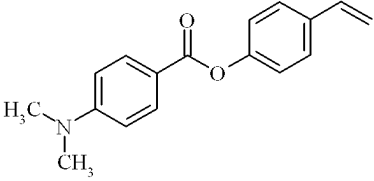
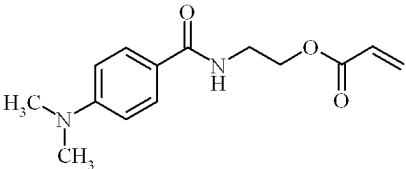
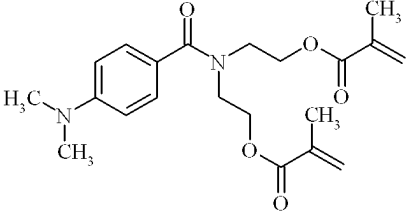
En la siguiente Tabla 5 se listan coiniadores polimerizables adecuados, sin limitarse a los mismos.

Tabla 5

COINI-1	
COINI-2	
COINI-3	

COINI-4	
COINI-5	
COINI-6	
COINI-7	
COINI-8	
COINI-9	
COINI-10	

COINI-11	
COINI-12	
COINI-13	
COINI-14	
COINI-15	
COINI-16	

COINI-17	
COINI-18	
COINI-19	
COINI-20	
COINI-21	

Las composiciones y tintas de inyección curables por radiación contienen el iniciador polimerizable en una cantidad preferida de entre el 0,1 y el 50% en peso, más preferiblemente de entre el 0,5 y el 25% en peso, lo más preferiblemente de entre 1 y el 10% en peso del peso total de la composición o la tinta de inyección curable por radiación.

Colorantes

Preferiblemente, el colorante es un pigmento o un tinte polimérico. Para aplicaciones de envasado de alimentos, los tintes de bajo peso molecular, por ejemplo menores de 1000 Dalton, aún pueden migrar al alimento o ser extraídos por el alimento, dando una coloración indeseada al alimento, incluso lo que es peor, reacciones alérgicas después de consumir el alimento sólido o líquido. LO más preferiblemente, el colorante es un pigmento.

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

Pigmentos particularmente preferidos son C.I. Pigment Yellow 1, 3, 10, 12, 13, 14, 17, 55, 65, 73, 74, 75, 83, 93, 97, 109, 111, 120, 128, 138, 139, 150, 151, 154, 155, 175, 180, 181, 185, 194 y 213.

Pigmentos particularmente preferidos son C.I. Pigment Red 17, 22, 23, 41, 48:1, 48:2, 49:1, 49:2, 52:1, 57:1, 81:1, 81:3, 88, 112, 122, 144, 146, 149, 169, 170, 175, 176, 184, 185, 188, 202, 206, 207, 210, 216, 221, 248, 251, 254,

255, 264, 266, 270 y 272.

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

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

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

- 10 Pigmentos particularmente preferidos son C.I. Pigment Green 7 y 36.

Pigmentos particularmente preferidos son C.I. Pigment Brown 6 y 7.

- 15 Entre los pigmentos adecuados se incluyen cristales mixtos de los pigmentos particularmente preferidos anteriores. Un ejemplo disponible en el mercado es Cinquasia Magenta RT-355-D, de Ciba Specialty Chemicals.

- 20 El negro de humo se prefiere como pigmento negro. Los pigmentos negros adecuados incluyen negros de humo tales como Pigmento Negro 7 (por ejemplo, Carbon Black MA8[®] de MITSUBISHI CHEMICAL), Regal[®] 400R, Mogul[®] L, Eftex[®] 320 de CABOT Co., o Carbon Black FW18, Special Black 250, Special Black 350, Special Black 550, Printex[®] 25, Printex[®] 35, Printex[®] 55, Printex[®] 90, Printex[®] 150T de DEGUSSA. Los ejemplos adicionales de pigmentos adecuados se describen en el documento US 5389133 (XEROX).

- 25 También es posible preparar mezclas de pigmentos. Por ejemplo, en determinadas aplicaciones de tinta de inyección, se prefiere una tinta de inyección negra neutra que puede obtenerse, por ejemplo, mezclando un pigmento negro y un pigmento cian en la tinta. Los pigmentos también pueden combinarse para ampliar la gama de colores (*gamut*) en un conjunto de tintas. La aplicación de tinta de inyección también puede requerir uno o varios colores suplementarios. Plata y oro a menudo son colores deseados para hacer a un producto más atractivo, dándole un aspecto exclusivo.

- 30 Las tintas pueden también contener pigmentos no orgánicos. Los pigmentos adecuados son C.I. Pigment Metal 1, 2 y 3. Ejemplos ilustrativos de los pigmentos inorgánicos incluyen óxido de titanio, sulfato de bario, carbonato de calcio, óxido de cinc, sulfato de plomo, plomo amarillo, cinc amarillo, rojo de óxido de hierro (III), rojo de cadmio, azul ultramarino, azul de Prusia, verde de óxido de cromo, verde cobalto, ámbar, negro de titanio y negro de hierro sintético. Sin embargo, debe tenerse cuidado para evitar la migración y extracción de metales pesados en la aplicación alimentaria. En la realización preferida no se usan pigmentos que contengan un metal pesado seleccionado entre el grupo que consiste en arsénico, plomo, mercurio y cadmio.

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

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

- 50 El tamaño medio en número de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 y 1 μm , más preferiblemente de entre 0,070 y 0,300 μm y particularmente preferiblemente de entre 0,080 y 0,200 μm . Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento no supera los 0,150 μm . Sin embargo, el tamaño medio de partícula de pigmento para tintas de inyección blancas que contienen, por ejemplo, un pigmento TiO_2 , es preferiblemente de entre 0,100 y 0,300 μm . Un tamaño de partícula medio inferior a 0,050 μm es menos deseable a causa de la disminución de la solidez a la luz, aunque principalmente lo es también porque las partículas de pigmento de tamaño muy reducido o las moléculas de pigmento individuales de las mismas siguen presentando la posibilidad de extracción en las aplicaciones de envasado de alimentos.

- 60 El pigmento se usa preferiblemente en una dispersión de pigmento usada para preparar tintas de inyección en una cantidad del 10 al 40% en peso, más preferiblemente del 15 al 30% en peso con respecto al peso total de la dispersión de pigmento. En una tinta de inyección curable por radiación, el pigmento está presente preferiblemente en una cantidad del 0,1 al 20% en peso, preferiblemente del 1 al 10% en peso, con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Dispersantes

- 65 El dispersante es preferiblemente un dispersante polimérico. Los dispersantes poliméricos típicos son copolímeros

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

- 5
 - monómeros polimerizados aleatoriamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB),
 - monómeros polimerizados según un ordenamiento alternado (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB),
 - monómeros polimerizados (ahusados) en gradiente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB),
- 10
 - copolímeros de bloque (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAAAABBBBBB) en los que la longitud de bloque de cada uno de los bloques (2, 3, 4, 5 o incluso más) es importante para la capacidad de dispersión del dispersante polimérico,
 - copolímeros de injerto (copolímeros de injerto consistentes en una estructura básica polimérica con cadenas laterales poliméricas unidas a la cadena principal), y
- 15
 - formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.

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

- 20

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

- 25

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

- 30

Los polímeros dendríticos comprenden las clases de dendrímeros y polímeros hiperramificados. Los dendrímeros, con estructuras monodispersas bien definidas, todos los puntos de ramificación se usan (síntesis multietapa), mientras que los polímeros hiperramificados tienen una pluralidad de puntos de ramificación y ramificaciones multifuncionales que conducen a ramificaciones adicionales con el crecimiento del polímero (proceso de polimerización de una etapa).

- 35

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

- 40

Entre los métodos de polimerización por adición se incluyen la polimerización por radicales libres (FRP) y técnicas de polimerización controlada. Los métodos de polimerización por radicales controlados adecuados incluyen:

- RAFT: transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible,
 - ATRP: polimerización de radicales por transferencia de átomos,
 - MADIX: proceso de transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible, usando un xantato activo de transferencia,
- 45
 - Transferencia de cadena catalítica (por ejemplo, usando complejos de cobalto),
 - Polimerizaciones mediadas por nitróxido (por ejemplo, TEMPO).

Otros métodos de polimerización controlados adecuados incluyen:

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

- 55

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

- 60

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

- 65

La síntesis de polímeros dendríticos se describe en la bibliografía. La síntesis de dendrímeros en NEWCOME, G.R.,

et al. Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives. VCH: WEINHEIM, 2001. La polimerización por hiperramificación se describe en BURCHARD, W. Solution properties of branched macromolecules. *Advances in Polymer Science*. 1999, vol. 143, no. II, pág. 113-194. Los materiales hiperramificados pueden obtenerse por policondensación polifuncional como se describe en FLORY, P. J. Molecular size distribution in three-dimensional polymers. VI. Branched polymer containing A-R-Bf-1-type units. *Journal of the American Chemical Society*. 1952, vol. 74, pág. 2718-1723.

Las polimerizaciones catiónicas vivas se usan, por ejemplo, para la síntesis de éteres polivinílicos como se describe en los documentos WO 2005012444 (CANON), US 20050197424 (CANON) y US 20050176846 (CANON). La polimerización con apertura de anillo por coordinación aniónica se usa, por ejemplo, para la síntesis de poliésteres basados en lactonas. La polimerización con apertura de anillo aniónica viva se usa, por ejemplo, para la síntesis de macrómeros de óxido de polietileno.

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

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

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

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

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

Los dispersantes copoliméricos de injerto adecuados se describen en el documento CA 2157361 (DU PONT) (estructura básica de polímero hidrófobo y cadenas laterales hidrófilas), otros dispersantes copoliméricos de injerto se describen en los documentos US 6652634 (LEXMARK) y US 6521715 (DU PONT).

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

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

Los diseños adecuados de dispersantes poliméricos para tintas de inyección se describen en SPINELLI, Harry J., *Polymeric Dispersants in Inkjet technology*, *Advanced Materials*, 1998, Vol. 10, Nº 15, pág. 1215-1218.

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

Entre los polímeros útiles como dispersantes de pigmento se incluyen polímeros de origen natural y ejemplos específicos de los mismos incluyen: proteínas, tales como encolado, gelatina, caseína y albúmina, gomas de origen natural tales como goma arábiga y tragacanto, glucósidos tales como saponina, ácido alginico y derivados de ácido alginico tales como alginato de propilenglicol, y derivados de celulosa, tales como metil celulosa, carboximetil celulosa y etilhidroxi celulosa, lana y seda, y polímeros sintéticos.

Entre los ejemplos adecuados de monómeros para sintetizar los dispersantes poliméricos se incluyen: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico (o sus sales), anhídrido maleico, (met)acrilatos de alquilo (lineales, ramificados y de cicloalquilo) tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de ciclohexilo, y (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilatos de arilo tales como (met)acrilato de bencilo, y (met)acrilato de fenilo, (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo, y (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (por ejemplo, sustituidos con oxiranos, amino, fluoro, óxido de polietileno, fosfato) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de metoxi polietilenglicol, y (met)acrilato de tripropilenglicol fosfato, derivados de alilo tales como alil

glicidil éter, estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno, 4-acetoestireno, y ácido estireno-sulfónico, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamidas (incluyendo N-mono y N,N-disustituidas) tales como N-bencil (met)acrilamida, maleimididas tales como N-fenil maleimida, derivados de vinilo tales como vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno, y vinil haluros, vinil éteres tales como vinilmetil éter, vinil ésteres de ácidos carboxílicos tales como vinilacetato, vinilbutirato y vinil benzoato.

Entre los polímeros de tipo condensación adecuados se incluyen poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, poliéteres, poliureas, poliaminas, poliimidas, policetonas, poliésteres, polisiloxanos, fenol-formaldehídos, ureaformaldehídos, melamina-formaldehídos, polisulfuros, poliacetales o combinaciones de los mismos.

Los dispersantes copoliméricos adecuados son copolímeros de ácido acrílico/acrilonitrilo, copolímeros de acetato de vinilo/éster acrílico, copolímeros de ácido acrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ácido acrílico, copolímeros de estireno/ácido metacrílico, copolímeros de estireno/ácido metacrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ α -metilestireno/ácido acrílico, copolímeros de estireno/ α -metilestireno/ácido acrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ácido maleico, copolímeros de estireno/anhídrido maleico, copolímeros de vinil naftaleno/ácido acrílico, copolímeros de vinil naftaleno/ácido maleico, copolímeros de acetato de vinilo/etileno, copolímeros de acetato de vinilo, ácido graso/etileno, copolímeros de acetato de vinilo/éster maleico, copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotonico v copolímeros de acetato de vinilo/ácido acrílico.

Las químicas adecuadas de los dispersantes copoliméricos incluyen también:

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

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

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

Un dispersante polimérico o una mezcla de dos o más dispersantes poliméricos puede estar presente para mejorar la estabilidad de la dispersión adicionalmente. En ocasiones, pueden añadirse también tensioactivos como dispersantes de pigmento, por lo que también es posible una combinación de un dispersante polimérico con un tensioactivo.

El dispersante polimérico puede ser de naturaleza no iónica, aniónica o catiónica, y también pueden usarse las sales de los dispersantes iónicos.

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

El dispersante polimérico tiene preferiblemente un peso molecular medio en número M_n entre 500 y 30000, más preferiblemente entre 1500 y 10000.

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

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, una dispersidad polimérica DP inferior a 2, más preferiblemente inferior a 1.75 y lo más preferiblemente inferior a 1.5.

Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:

- dispersantes DISPERBYKTM, disponibles a través de BYK CHEMIE GMBH,
- dispersantes SOLSPERSETM, disponibles a través de NOVEON,
- dispersantes TEGOTM DISPERSTM, de DEGUSSA,
- dispersantes EDAPLANTM, de MÜNZING CHEMIE,
- dispersantes ETHACRYLTM, de LYONDELL,
- dispersantes GANEXTM, de ISP,
- dispersantes DISPEXTM y EFKATM, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC,
- dispersantes DISPONERTM, de DEUCHEM, y

- dispersantes JONCRYLTM, de JOHNSON POLYMER.

Entre los dispersantes poliméricos particularmente preferidos se incluyen los dispersantes SolsperseTM, de NOVEON, los dispersantes EfsaTM, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC, y los dispersantes DisperbykTM, de BYK CHEMIE GMBH.

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

- 10 El dispersante polimérico se utiliza, preferiblemente, en una proporción del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200% en peso con respecto al peso del pigmento.

Sinergistas de dispersión

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

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

- 25 Entre los sinergistas de dispersión adecuados disponibles en el mercado se incluyen SolsperseTM 5000 y SolsperseTM 22000, de NOVEON.

Pigmentos particularmente preferidos para la tinta magenta usada son un pigmento de dicetopirrololpirrol o un pigmento de quinacridona. Entre los sinergistas de dispersión adecuados se incluyen los descritos en las solicitudes de patente europea pendientes EP05111360 y EP05111358.

- 30 En la dispersión del pigmento Pigment Blue C.I. 15:3, se prefiere la utilización de un sinergista de dispersión de Cu-ftalocianina sulfonada, como por ejemplo SolsperseTM 5000 de NOVEON. Entre los sinergistas de dispersión adecuados para tintas de inyección amarillas se incluyen los descritos en la solicitud de patente europea pendiente EP05111357.

Inhibidores

- 40 La primera composición curable por radiación y las tintas de inyección curables pueden contener un inhibidor de polimerización. Entre los inhibidores de polimerización adecuados se incluyen antioxidantes de tipo fenol, fotoestabilizadores de amina con impedimento estérico, antioxidantes de tipo fósforo y monometil éter de hidroquinona utilizado comúnmente en monómeros de (met)acrilato. También pueden utilizarse hidroquinona, t-butilcatecol y pirogalol.

- 45 Los inhibidores comerciales adecuados son, por ejemplo, SumilizerTM GA-80, SumilizerTM GM y SumilizerTM GS, fabricados por Sumitomo Chemical Co. Ltd., GenoradTM 16, GenoradTM 18 y GenoradTM 20 de Rahn AG, IrgastabTM UV10 y IrgastabTM UV22, TinuvinTM 460 y CGS20 de Ciba Specialty Chemicals, el rango FloorstabTM UV (UV-1, UV-2, UV-5 y UV-8) de Kromachem Ltd, el rango AdditolTM S (S100, S110, S120 y S130) de Cytec Surface Specialties.

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

Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización reducirá la sensibilidad de la tinta al curado, es preferible que se determine la cantidad capaz de evitar la polimerización antes del mezclado. Preferiblemente, la cantidad de un inhibidor de polimerización es inferior al 2% en peso con respecto al peso total de la tinta.

Agentes tensioactivos

- 60 La primera composición curable por radiación y las tintas de inyección curables pueden contener al menos un agente tensioactivo. El/los tensioactivo(s) puede(n) ser aniónico(s), catiónico(s), no iónico(s) o zwitteriónico(s) y suele(n) añadirse en una cantidad total inferior al 20% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección y, particularmente, en una cantidad total inferior al 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección. Puede usarse una combinación de agentes tensioactivos.

- 65 El tensioactivo es preferiblemente un compuesto fluorado o un compuesto de silicona, preferiblemente un tensioactivo reticulable o polimerizable. Entre los monómeros polimerizables que tengan efectos tensioactivos se

incluyen acrilatos modificados con silicona, metacrilatos modificados con silicona, siloxanos acrilados, siloxanos modificados con acrílico modificado con poliéter, acrilatos fluorados y metacrilatos fluorados. Los monómeros polimerizables que tengan efectos tensioactivos pueden ser (met)acrilatos monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y de una funcionalidad aún superior o mezclas de los mismos.

Preparación de composiciones curables por radiación

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

EJEMPLOS

Materiales

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

RT-355-D es una abreviatura usada para Cinquasia™ Magenta RT-355-D, un pigmento de quinacridona de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

PY150 es una abreviatura usada para ChromophtalTM Yellow LA2, un pigmento C.I. Pigment Yellow 150 de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

PB15:4 es una abreviatura usada para HostapermTM Blue P-BFS, un pigmento C.I. Pigment Blue 15:4 de CLARIANT.

5 S35000 es una abreviatura usada para SOLSPERSETM 35000, un hiperdispersante de polietilenimina y poliéster de NOVEON.

S39000 es una abreviatura usada para SOLSPERSETM 39000, un hiperdispersante de polietilenimina y poliéster de NOVEON.

TEGOTM Dispers 681 UV es un dispersante disponible en DEGUSSA.

10 S1 es BarloTM XT, un sustrato de polimetilmetacrilato de BARLO.

S2 es Biprint blanc/couleur 650 gr, un cartón de polipropileno tratado con corona, disponible en ANTALIS.

S3 es PriplakTM Classic, un sustrato de polipropileno antiestático y tratado con corona de PRIPLAK.

BYKTM UV3510 es un agente humectante de polidimetilsiloxano modificado con poliéter de BYK CHEMIE GMBH.

BykTM-333 es un agente tensioactivo de BYK CHEMIE GMBH.

15 BYK333SOL es una solución al 1% en peso de BykTM-333 en VEEA.

BYK333SOL2 es una solución al 1% en peso de BykTM-333 en DPGDA.

SILWETTM L7602 es un agente tensioactivo modificado con óxido de polialquileño de OSI SPECIALITIES BENELUX NV.

GenoradTM 16 es un inhibidor de polimerización de RAHN AG.

20 GenocureTM EPD es etil 4-dimetilaminobenzoato de RAHN AG.

DarocurTM ITX es 2-isopropilisotioxantona, un fotoiniciador disponible en CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

DarocurTM TPO es óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, un fotoiniciador disponible en CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

25 IrgacureTM 127 es 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-benzil]-fenil}-2-metilpropan-1-ona, un fotoiniciador disponible en CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

R GEN 1130 es hexafluorofosfato de bis(p-tolil)yodonio, un fotoiniciador disponible en CHITEC, Taiwán.

CAT 006 es una resina epoxi cicloalifática, disponible en CYTEC Surface Specialties, se vende hoy día bajo la marca UVACURETM 1503.

DPGDA es diacrilato de dipropilenglicol, disponible en SARTOMER bajo la marca comercial SartomerTM SR508.

30 SR399TM LV es un pentaacrilato de dipentaeritritol de baja viscosidad de SARTOMER.

SR272TM es diacrilato de trietilenglicol de SARTOMER.

VEEA es acrilato de 2-(viniletoxi)etilo, un monómero difuncional, disponible en NIPPON SHOKUBAI, Japón.

DEGDVE es diviniléter de dietilenglicol, disponible en BASF.

35 Métodos de medición

1. Viscosidad

40 La viscosidad de las tintas de inyección se midió usando un viscosímetro Brookfield DV-II+ a una temperatura de 25°C y una velocidad de cizallamiento de 4 RPM.

2. Tamaño medio de partícula de una dispersión de pigmento concentrada (Malvern)

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

50 La muestra se preparó por adición de una gota de tinta a una cubeta que contenía 1,5 ml de agua y se mezcló hasta que se obtuvo una muestra homogénea. El tamaño de partícula medido es el valor medio de tres mediciones consecutivas, consistentes en 6 ensayos de 20 segundos. Para obtener buenas características de inyección de tinta (características de eyección y calidad de impresión), el tamaño de partícula medio de las partículas dispersadas debería ser preferiblemente inferior a 150 nm.

55 3. Adhesión

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

La evaluación se realizó de acuerdo con la clasificación siguiente.

Clasificación:

0 = Los bordes de los cortes son completamente lisos; ninguno de los cuadrados del enrejado formado por los cortes se ha desconchado (= adhesión perfecta).

1 = Pequeñas escamas de recubrimiento se han desconchado en las intersecciones de los cortes; un área de corte cruzado no superior al 5% está afectada.

2 = Escamas de recubrimiento se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes y/o en las intersecciones de los cortes. Un área de corte cruzado superior al 5%, pero no significativamente mayor que el 15%, está afectada.

3 = Escamas de recubrimiento se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes, en partes o totalmente, en cintas grandes, y/o se ha astillado (escamas), en partes o totalmente, en diferentes partes de los cuadrados. Un área de corte cruzado significativamente mayor que el 15%, pero no significativamente mayor que el 35%, está afectada.

4 = Escamas de recubrimiento se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes en cintas grandes, y/o algunos de los cuadrados se han desprendido parcialmente o totalmente. Un área de corte cruzado significativamente mayor que el 35%, pero no significativamente mayor que el 65%, está afectada.

5 = . Cualquier grado de desconchado que no puede clasificarse según la clasificación 4.

4. Tensión superficial

La tensión superficial de las tintas de inyección se midió usando un tensiómetro KRÜSS K9 a una temperatura de 25°C tras 60 segundos.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra cómo una imprimación catiónica que tiene un compuesto catiónicamente polimerizable que comprende un grupo acrilato puede utilizarse de manera ventajosa para mejorar la adhesión de tintas polimerizables por radicales libres sobre sustratos difíciles para tintas polimerizables por radicales libres, tales como, por ejemplo, un sustrato de polipropileno.

Preparación de las tintas de inyección magenta polimerizables por radicales libres MR1 y MR2

Se preparó una dispersión pigmentada concentrada CMR1 mezclando 533,3 g de una solución al 30% en peso del dispersante polimérico en Solperse™ 39000 en VEEA, 16,0 g de una solución al 50% en VEEA del estabilizador Genorad™ 16 y 160,0 g de RT355D durante 40 minutos utilizando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo) y a continuación moliendo esta mezcla en un molino Eiger Lab Bead Mill (de EIGER TORRANCE Ltd.) usando perlas de óxido de zirconio estabilizada con itrio de 0,4 mm de diámetro ("high wear resistant zirconia grinding media", es decir, "medio de trituración de circonita con alta resistencia al desgaste", de TOSOH Co.). El molino de perlas está lleno en un 52% de las perlas de trituración y se refrigeró por agua durante la molienda a 4250 rpm durante 280 minutos. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro. La dispersión de pigmentos concentrada CMR1 tuvo un tamaño de partícula medio de 104 nm medido con un analizador del tamaño de partícula Malvern™ nano-S.

Se preparó una dispersión pigmentada concentrada CMR2 mezclando 86,3 g de DPGDA, 466,7 g de una solución al 30% en peso del dispersante polimérico en Solperse™ 35000 en DPGDA, 7,0 g de Genorad™ 16 y 140 g de Cinquasia Magenta™ RT355D durante 25 minutos utilizando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo) y a continuación moliendo esta mezcla en un molino Eiger Lab Bead Mill (de EIGER TORRANCE Ltd.) usando perlas de óxido de zirconio estabilizada con itrio de 0,4 mm de diámetro ("high wear resistant zirconia grinding media", es decir, "medio de trituración de circonita con alta resistencia al desgaste", de TOSOH Co.). El molino de perlas está lleno en un 50% de las perlas de trituración y se refrigeró por agua durante la molienda a 4250 rpm durante 300 minutos. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro. La dispersión de pigmentos concentrada CMR2 tuvo un tamaño de partícula medio de 115 nm medido con un analizador del tamaño de partícula Malvern™ nano-S.

Las tintas de inyección magenta curables MR1 y MR2 se prepararon de la misma manera a partir de la dispersión de pigmento concentrada CMR1 respectivamente CMR2 añadiendo los componentes restantes con agitación para obtener una composición como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6

% en peso	MR1	MR2
RT355D	3,50	3,50
S35000	---	3,50
S39000	3,50	---

VEEA	70,29	---
SR399 TM LV	20,00	---
DPGDA	---	76,95
Genocure TM EPD	---	5,00
Irgacure TM 127	2,50	---
Darocur TM ITX	---	5,00
Darocur TM TPO	---	4,95
Genorad TM 16	0,18	1,00
Byk TM 333	0,03	---
Byk TM 3510	---	0,10

La tinta de inyección magenta MR1 contiene VEEA como compuesto catiónicamente polimerizable con al menos un grupo (met)acrilato que puede utilizarse de manera ventajosa para reducir la viscosidad de una tinta. La viscosidad de las tintas de inyección MR1 y MR2 fue 17 mPa.s respectivamente 23 mPa.s.

Preparación de imprimaciones

Se prepararon tres imprimaciones catiónicamente polimerizables PC1 a PC3 y una imprimación polimerizable por radicales libres PR1 según la Tabla 7. En las imprimaciones PC2 y PC3, el compuesto catiónicamente polimerizable que tiene al menos un grupo (met)acrilato, es decir VEEA, fue sustituido por una combinación de un diviniléter y un diacrilato.

Tabla 7

% en peso de	PC1	PC2	PC3	PR1
VEEA	50,00	---	---	76,50
SR272 TM	---	15,00	25,00	---
DEGDVE	---	35,00	25,00	---
SR399 TM LV	---	---	---	20,00
R GEN 1130	4,00	4,00	4,00	---
UVACURE TM 1503	44,90	44,90	44,90	---
Darocur TM ITX	1,00	1,00	1,00	---
Irgacure TM 127	---	---	---	2,50
SILWET L7602	0,10	0,10	0,10	---
BYK333SOL	---	---	---	1,00

Las imprimaciones se aplicaron (en forma de recubrimiento) según la Tabla 9 sobre diferentes sustratos utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. Se curó cada recubrimiento utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D) que transportó las muestras bajo la lámpara UV a una velocidad de 20 m/min.

VEEA puede utilizarse de manera ventajosa para obtener una imprimación de baja viscosidad, lo que por tanto hace que sea una composición eyectable por chorro. Ambas imprimaciones PC1 y PR1 tuvieron una viscosidad de alrededor 8 mPa.s, mientras que, por ejemplo, la imprimación PC3 tuvo una viscosidad de 15 mPa.s.

Evaluación de las tintas de inyección MR1 y MR2

Las tintas de inyección polimerizables por radicales libres MR1 y MR2 se evaluaron aplicándolas sobre diferentes sustratos sin imprimación y con imprimación según la 9 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. Se curó cada recubrimiento utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D) que transportó las muestras bajo la lámpara UV a una velocidad de 20 m/min.

Tabla 8

Muestra	Sustrato		Imprimación	Tinta	Adhesión
	No.	Tipo			
Comp-1	S1	PMMA	---	MR1	0
Comp-2	S1	PMMA	PR1	MR2	0
Comp-3	S2	PP	---	MR1	3
Comp-4	S3	PP	---	MR1	5
INV-1	S2	PP	PC1	MR1	0
INV-2	S3	PP	PC1	MR1	1
Comp-5	S2	PP	PC2	MR1	5
Comp-6	S2	PP	PC3	MR1	4
Comp-7	S2	PP	---	MR2	5
Comp-8	S3	PP	---	MR2	5
INV-3	S2	PP	PC1	MR2	0
INV-4	S3	PP	PC1	MR2	2

La Tabla 9 muestra que las tintas polimerizables por radicales libres MR1 y MR2 se adhieren bien a un sustrato de polimetilmetacrilato, bien directamente en la muestra COMP-1, bien a través de una imprimación polimerizable por radicales libres PR1 en la muestra COMP-2. No obstante, las mismas tintas presentan una mala adhesión a un sustrato de polipropileno (véanse las muestras COMP-3, COMP-4, COMP-7 y COMP-8). Las muestras inventivas INV-1 a INV-4 muestran que el uso de un monómero que comprende un grupo viniléter y un grupo acrilato, es decir VEEA, en una imprimación catiónicamente polimerizable PC1 dio buenos resultados de adhesión para ambas tintas MR1 y MR2. Las muestras COMP-5 y COMP-6 muestran que la sustitución del monómero de VEEA difuncional por una combinación de un monómero de diviniléter y un monómero de diacrilato resultó en una mala adhesión.

Además, se realizó un ensayo sobre una muestra similar a la muestra INV-1, pero en la que la imprimación no se curó antes, sino después de inyectar (aplicar por chorro) la tinta de inyección MR1. En el segundo caso no se observó una buena adhesión.

EJEMPLO 2 (ejemplo de referencia)

Este ejemplo ilustra cómo una imprimación polimerizable por radicales libres que tiene un compuesto catiónicamente polimerizable que comprende un grupo acrilato puede utilizarse de manera ventajosa para mejorar la adhesión de tintas catiónicamente polimerizables sobre sustratos difíciles para tintas catiónicamente polimerizables, tales como, por ejemplo, un sustrato de polimetilmetacrilato.

Preparación de la tinta de inyección magenta catiónicamente polimerizable MC1

Se preparó una dispersión pigmentada concentrada CMC1 mezclando 266,7 g de una solución al 30% en peso del dispersante polimérico en TEGOTM Dispers 681 UV en VEEA, 16,0 g de una solución al 50% en VEEA del estabilizador GenoradTM 16 y 80 g de RT355D durante 40 minutos utilizando un DISPERLUXTM YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo) y a continuación moliendo esta mezcla en un molino Eiger Lab Bead Mill (de EIGER TORRANCE Ltd.) usando perlas de óxido de zirconio estabilizada con itrio de 0,4 mm de diámetro ("high wear resistant zirconia grinding media", es decir, "medio de trituración de circonia con alta resistencia al desgaste", de TOSOH Co.). El molino de perlas está lleno en un 52% de las perlas de trituración y se refrigeró por agua durante la molienda a 4250 rpm durante 280 minutos. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro. La dispersión de pigmentos concentrada CMC1 tuvo un tamaño de partícula medio de 115 nm medido con un analizador del tamaño de partícula MalvernTM nano-S.

La tinta de inyección magenta curable MC1 se preparó a partir de la dispersión de pigmento concentrada CMC1 añadiendo los componentes restantes con agitación para obtener una composición como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9

% en peso de	MC1
Dispersión de pigmento CMC1	40,00
VEEA	18,40
R GEN 1130	4,00
UVACURE™ 1503	36,50
Darocur™ ITX	1,00
SILWET L7602	0,10

La tinta de inyección magenta curable MC1 contiene VEEA como compuesto catiónicamente polimerizable que tiene al menos un grupo (met)acrilato.

Preparación de imprimaciones

Se prepararon tres imprimaciones polimerizables por radicales libres PR1 a PR3 según la Tabla 10. El compuesto catiónicamente polimerizable que tiene al menos un grupo (met)acrilato, es decir VEEA, en las imprimaciones PR2 y PR3 fue sustituido por una combinación de un diviniléter y un diacrilato.

Tabla 10

% en peso de	PR1	PR2	PR3
VEEA	76,50	---	---
SR272™	---	15,00	25,00
DEGDVE	---	35,00	25,00
SR399™ LV	20,00	20,00	20,00
Irgacure™ 127	2,50	2,50	2,50
BYK333SOL	1,00	1,00	1,00

A continuación se aplicaron las imprimaciones (en forma de recubrimiento) según la Tabla 11 sobre un sustrato de PMMA utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. Se curó cada recubrimiento utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D) que transportó las muestras bajo la lámpara UV a una velocidad de 20 m/min.

Evaluación de la tinta de inyección MC1

La tinta de inyección catiónicamente polimerizable MC1 se evaluó aplicándola sobre diferentes sustratos sin imprimación y con imprimación según la 11 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. Se curó cada recubrimiento utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D) que transportó las muestras bajo la lámpara UV a una velocidad de 20 m/min.

Tabla 11

Muestra	Sustrato		Imprimación	Adhesión
	No.	Tipo		
COMP-9	S2	PP	---	0
COMP-10	S3	PP	---	0
COMP-11	S1	PMMA	---	5
INV-5	S1	PMMA	PR1	0
COMP-12	S1	PMMA	PR2	5
COMP-13	S1	PMMA	PR3	5

La Tabla 11 muestra claramente para las muestras COMP-9 a COMP-11 que la tinta de inyección MC1 se adhiere bien a un sustrato de polipropileno, pero no a un sustrato de polimetilmetacrilato. Sólo la imprimación polimerizable por radicales libres PR1 que contiene VEEA en una cantidad sustancial es capaz de mejorar la adhesión. A pesar de que contienen una pequeña cantidad de VEEA por la adición del tensioactivo BYK333SOL, las imprimaciones polimerizables por radicales libres PR2 y PR3 son incapaces de mejorar la adhesión de la tinta MC1 a un sustrato de PMMA.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra la aplicabilidad de la presente invención en un conjunto de tintas de inyección que comprende una tinta clara catiónicamente polimerizable y tres tintas polimerizables por radicales libres, es decir, una tinta magenta (M), una tinta cian (c) y una tinta amarilla (Y).

La imprimación catiónicamente polimerizable PC1 del EJEMPLO 1 se usó como tinta incolora en el conjunto de tintas. Todas las tintas de color curables se prepararon de la misma manera que la tinta MR2 del EJEMPLO 1, pero en este caso para obtener las composiciones de tinta según la Tabla 12.

Tabla 12

en % en peso con respecto a la tinta	M	C	Y
DPGDA	76,95	77,95	78,55
RT355D	3,50	---	---
PB15:4	---	3,00	---
PY150	---	---	2,70
S35000	3,50	3,00	2,70
Genocure™ EPD	5,00	5,00	5,00
Darocur™ ITX	5,00	5,00	5,00
Darocur™ TPO	4,95	4,95	4,95
Byk™ UV 3510	0,10	0,10	0,10
Genorad™ 16	1,00	1,00	1,00

En la Tabla 13 se listan las propiedades físicas de las tintas de inyección de color en el conjunto de tintas de inyección curables.

Tabla 13

Propiedades físicas	M	C	Y	Dimensión
Viscosidad a 25°C	23	20	17	mPa.s
Viscosidad a 45°C	11	9	9	mPa.s
Tensión superficial a 25°C	24,9	24,5	25,1	mN/m

Cada una de las tintas del conjunto de tintas se evaluó sobre el sustrato de polipropileno sin imprimación S2, tal y como fue usado en la muestra COMP-3, y sobre el sustrato de polipropileno S2 con imprimación, tal y como se preparó y usó en la muestra INV-1 del EJEMPLO 1. En la Tabla 14 se listan los resultados.

Tabla 14

Sustrato	Imprimación	Adhesión para la tinta:		
		M	C	Y
S2	---	5	5	3
S2	PC1	0	1	1

La Tabla 14 muestra claramente que las tres tintas curables por radicales libres sólo se adhieren a un sustrato de

polipropileno cuando ha sido imprimado con la imprimación catiónicamente polimerizable PC1 que contiene un compuesto catiónicamente polimerizable que tiene un grupo acrilato.

EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra que el compuesto catiónicamente polimerizable que tiene un grupo (met)acrilato debería estar presente en la imprimación en una cantidad suficiente para mejorar la adhesión de las tintas de inyección.

Preparación de imprimaciones

Las imprimaciones polimerizables por radicales libres PR4 a PR10 se prepararon según la Tabla 15 sustituyendo el compuesto catiónicamente polimerizable que tiene al menos un grupo (met)acrilato, es decir VEEA, por cantidades crecientes de DPGDA.

Tabla 15

% en peso de	PR4	PR5	PR6	PR7	PR8	PR9	PR10
VEEA	74,5	60,0	50,0	40,0	30,0	20,0	10,0
DPGDA	---	14,5	24,5	34,5	44,5	54,5	64,5
IRGACURE™ 127	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Sartomer™ 399LV	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
BYK333SOL	3,0	---	---	---	---	---	---
BYK333SOL2	---	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

Evaluación

Las imprimaciones polimerizables por radicales libres PR4 a PR10 se aplicaron (en forma de recubrimiento) sobre un sustrato S1 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. Se curó cada recubrimiento utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D) que transportó las muestras bajo la lámpara UV a una velocidad de 20 m/min.

La adhesión de la imprimación al sustrato se ensayó de la misma manera que se ensayó para una tinta.

Cada una de las muestras preparadas se recubrió con la misma tinta magenta MC1 que fue usada en el EJEMPLO 2 y cada muestra se ensayó en cuanto a la adhesión de la tinta al sustrato imprimado. En la Tabla 16 se listan los resultados.

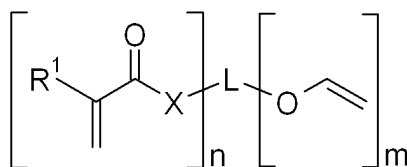
Tabla 16

Muestra	Imprimación	% en peso de VEEA	Adhesión de la imprimación	Adhesión de la tinta MC1
INV-6	PR4	79	0	0
INV-7	PR5	63	0	0
INV-8	PR6	53	0	0
INV-9	PR7	42	0	0
INV-10	PR8	32	0	0
COMP-14	PR9	21	0	4
COMP-15	PR10	11	5	5

La Tabla 16 muestra claramente que el compuesto catiónicamente polimerizable que tiene un grupo (met)acrilato, es decir VEEA, debería estar presente en una cantidad de al menos 25% en peso con respecto a la composición curable total de la tinta de inyección para mejorar la adhesión de la tinta MC1.

REIVINDICACIONES

1. Método de impresión por inyección de tinta que comprende las etapas de:
 - a) proporcionar una primera composición curable por radiación que es curable por polimerización catiónica,
 - b) aplicar una capa de la primera composición curable por radiación sobre un sustrato,
 - c) curar dicha capa por polimerización catiónica,
 - d) aplicar por chorro sobre la capa curada una segunda composición curable por un tipo de polimerización distinto al de la primera composición, pero seleccionado del grupo que consta de la polimerización por radicales libres y la polimerización catiónica, y
 - e) curar la segunda composición aplicada por chorro por polimerización por radicales libres, caracterizado porque la primera composición comprende un compuesto catiónicamente polimerizable que comprende al menos un grupo (met)acrilato, en el que el compuesto catiónicamente polimerizable que comprende al menos un grupo (met)acrilato está presente en la primera composición curable en una cantidad de al menos un 25% en peso con respecto al peso total de la primera composición curable.
2. Método de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 1, en el que el compuesto catiónicamente polimerizable que comprende al menos un grupo (met)acrilato es un monómero curable por radiación representado por la Fórmula (I):



Fórmula (I)

en la que

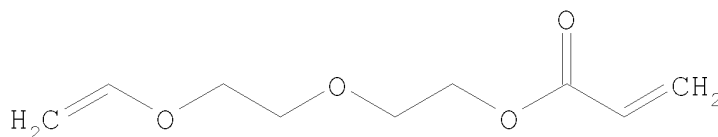
R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

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

X representa O, S o NR^2 en el que R^2 tiene el mismo significado que R^1 , cuando $\text{X} = \text{NR}^2$, L y R^2 pueden formar conjuntamente un sistema cíclico, y

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

3. Método de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 2, en el que R^1 representa un átomo de hidrógeno, X representa O y n representa un valor de 1.
4. Método de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 1, en el que el compuesto catiónicamente polimerizable que comprende al menos un grupo (met)acrilato es



5. Método de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la primera composición curable por radiación es una composición blanca que contiene, preferiblemente, dióxido de titanio.
6. Método de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la primera composición curable por radiación se prepara in-situ en o cerca de la impresora de inyección de tinta añadiendo uno o más fotoiniciadores a una composición que contiene un compuesto catiónicamente polimerizable que comprende al menos un grupo (met)acrilato.
7. Método de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la primera composición curable por radiación se aplica mediante una técnica de impresión que se selecciona, preferiblemente, del grupo que consta de la impresión offset, la flexografía, la impresión en huecogrado, la serigrafía y la impresión por inyección de tinta.
8. Método de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la primera composición curable por radiación se aplica por chorro sobre el sustrato.

9. Conjunto de tintas de inyección que comprende al menos una primera composición curable que es curable por polimerización catiónica y al menos una segunda composición curable por un tipo de polimerización distinto al de la primera composición, pero seleccionado del grupo que consta de la polimerización por radicales libres y la polimerización catiónica, y
5 e) curar la segunda composición aplicada por chorro por polimerización por radicales libres, caracterizado porque la primera composición curable comprende un compuesto catiónicamente polimerizable que comprende al menos un grupo (met)acrilato en una cantidad de al menos un 25% en peso con respecto al peso total de la primera composición curable.
- 10 10. Conjunto de tintas de inyección según la reivindicación 9, en el que el compuesto catiónicamente polimerizable que comprende al menos un grupo (met)acrilato es un compuesto tal y como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4.
- 15 11. Conjunto de tintas de inyección según la reivindicación 9 ó 10, en el que la primera composición curable por radiación es una composición incolora.
12. Conjunto de tintas de inyección según la reivindicación 9 ó 10, en el que la primera composición curable por radiación contiene dióxido de titanio.
- 20 13. Conjunto de tintas de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que la segunda composición curable por radiación es una tinta de inyección curable por radiación que contiene un colorante.
- 25 14. Conjunto de tintas de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 que comprende una primera composición curable por radiación que es curable por polimerización catiónica y una o más tintas de inyección curables por radiación que son curables por polimerización por radicales libres.
15. Uso de un método de impresión por inyección de tinta tal y como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para mejorar la adhesión de una imagen a un sustrato.