

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 556 341**

(51) Int. Cl.:

C08F 2/50 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2010 E 10700103 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015 EP 2387589**

(54) Título: **Combinación líquida de fotoiniciador**

(30) Prioridad:

14.01.2009 EP 09150509

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

15.01.2016

(73) Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

(72) Inventor/es:

**ONCLIN, STEFFEN;
LUCIC, SVETOZAR;
POWELL, KARIN;
PETER, WOLFGANG;
PIRRUNG, FRANK OLIVER HEINRICH y
AUSCHRA, CLEMENS**

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 556 341 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

Combinación líquida de fotoiniciador

La presente invención se refiere a una combinación líquida homogénea que comprende un fotoiniciador y un surfactante de alcoxilato para su incorporación en sistemas curables con radiación basados en disolvente y basados en agua.

Un posible problema es que muchos fotoiniciadores son sólidos a temperatura ambiente y tienen que disolverse antes de incorporarlos en formulaciones de recubrimiento. La solubilización de fotoiniciadores sólidos en la formulación de recubrimiento puede requerir diluyentes en exceso o adicionales que podrían afectar adversamente a las propiedades del recubrimiento o pueden no ser deseables por aspectos ambientales. Además, el uso de fotoiniciadores sólidos da como resultado con frecuencia desventajas de procesamiento durante la fabricación de pinturas curables con UV. Con frecuencia requieren tiempos de mezclado más largos hasta que se logra una distribución y disolución uniformes. Además, especialmente con pinturas curables con UV a base de agua, también es muy difícil controlar el estado de disolución homogénea ya que la formulación de pintura es turbia en sí misma. Estos problemas conducen a un mayor esfuerzo de procesamiento y a una calidad menos reproducible. Por tanto, se prefieren fotoiniciadores líquidos para la producción de pinturas curables con UV. Otras opciones incluyen disolver los fotoiniciadores en el diluyente reactivo, disolver un fotoiniciador sólido en uno líquido y disolver los fotoiniciadores en disolventes no tóxicos y no volátiles que no afectan adversamente a las propiedades del recubrimiento.

El documento US 4.609.612 (Ciba) trata el problema de mezclar benzoilciclohexanol que es un compuesto cristalino que se funde a 50°C en composiciones fotopolimerizables pastosas o líquidas-aceitosas. El problema se soluciona mezclando el 1-benzoilciclohexanol con partes iguales de benzofenona que se funde por debajo de 80°C. Estas mezclas son líquidas dentro de un determinado intervalo de mezclado, y por tanto pueden incorporarse rápidamente de manera sencilla en composiciones líquidas o pastosas. Esta solución no es adecuada para sistemas acuosos.

La patente europea EP1230276B1 (Ciba) se refiere a suspensiones acuosas de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (IRGACURE® 819). Se disuelve un agente dispersante en agua y se añade el fotoiniciador a temperatura ambiente. Entonces se trata la suspensión obtenida en un molino coloidal para obtener partículas en el intervalo de 0,1-12 µm.

La patente europea EP386650 (Lamberti) da a conocer una dispersión acuosa que comprende un fotoiniciador y un surfactante. El fotoiniciador está presente en desde el 30 hasta el 60% en peso del sistema disperso. El surfactante es, por ejemplo, un producto de reacción de un alcohol alifático superior con óxido de etileno y óxido de propileno. En primer lugar, se prepara una disolución homogénea añadiendo el fotoiniciador a temperaturas elevadas al surfactante. A la disolución homogénea se le añade agua. La disolución por tanto se enfriá y solidifica. Se obtiene una dispersión (partículas sólidas) del fotoiniciador. La dispersión se tritura. Como dispersión acuosa, todavía sigue habiendo desventajas porque las partículas de fotoiniciador pueden sedimentar con el almacenamiento prolongado y porque la dispersión acuosa es incompatible con muchos sistemas para UV no acuosos.

La solicitud de patente británica GB 2014152 describe una combinación que comprende un fotoiniciador de sal de complejo de triarilsulfonio disuelto en un agente tensioactivo líquido alcoxilado para formar disoluciones líquidas en las que la sal de complejo está a una concentración de al menos el 5% en peso y que puede ser de hasta el 30% en peso. No se dan a conocer mayores concentraciones del fotoiniciador.

El problema subyacente a la presente invención es proporcionar una combinación líquida de fotoiniciador que siga siendo líquida y homogénea (es decir, sin formación de una dispersión) a temperatura ambiente y que tenga un alto contenido de agente activo de fotoiniciador, preferiblemente más del 30% en peso. Dicha combinación debe ser adecuada para sistemas curables con radiación basados en disolvente y basados en agua.

Se ha descubierto ahora que mezclar un fotoiniciador del tipo radicalario con un agente tensioactivo líquido, y opcionalmente con un diluyente orgánico conduce a una combinación líquida homogénea con un alto contenido de fotoiniciador y que es estable a temperatura ambiente.

Por tanto, la invención se refiere a una combinación líquida homogénea que es líquida a temperatura ambiente que comprende al menos el 30% en peso con respecto a la combinación total de un fotoiniciador del tipo radicalario que es sólido a temperatura ambiente y el 1-70% en peso de al menos un agente tensioactivo líquido alcoxilado y opcionalmente un diluyente orgánico, en la que el fotoiniciador se selecciona de 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona (IRGACURE® 184), 1-[4-(2-hidroxi-etoxy)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona (IRGACURE® 2959), 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona (IRGACURE® 127), (4-metiltiobenzoil)-1-metil-1-morfolinoetano (IRGACURE® 907), (4-morfolinobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano (IRGACURE® 369), (4-morfolinobenzoil)-1-(4-metilbencil)-1-dimetilaminopropano (IRGACURE® 379), óxido de (2,4,6-

trimetilbenzoil)difenilfosfina (DAROCUR® TPO), óxido de bis(2,6-dimetoxi-benzoil)-(2,4,4-trimetil-pentil)-fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (IRGACURE® 819) y 2-hidroxi-1-{1-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil]-1,3,3-trimetil-indan-5-il}-2-metil-propan-1-ona, (ESACURE ONE®), 1-[4-(feniltio)fenil]-2-(O-bencil-oxima) de 1,2-octanodiona (IRGACURE® OXE01) (reivindicación 1)

5 En comparación con el fotoiniciador dispersado del documento EP386650 (Lamberti) que es un sistema heterogéneo, la presente invención es un sistema homogéneo a temperatura ambiente. Lamberti requiere agua para obtener una forma de producto heterogéneo a temperatura ambiente. También se requiere un alto aporte de energía para preparar la forma de producto (procedimiento de dispersión).

Definiciones

10 El término "combinación líquida homogénea" describe en general una sustancia en una fase líquida, sin la presencia de una fase secundaria de gotitas o partículas que pudiera separarse. La combinación líquida tiene a temperatura ambiente una viscosidad no mayor de 30000 mPas y, por tanto, puede procesarse como líquido con equipos técnicos convencionales para el bombeo y mezclado de materiales líquidos.

15 El agente tensioactivo alcoxilado es responsable de las propiedades de emulsionamiento y de proporcionar compatibilidad del concentrado de aditivo fotoiniciador resultante hacia formulaciones acuosas y no acuosas como formulaciones de pintura o tinta. Preferiblemente, el surfactante puro es un líquido a temperatura ambiente.

El término "agente tensioactivo líquido alcoxilado" se entiende que incluye diferentes tipos de compuestos no iónicos de agentes tensioactivos seleccionados de compuestos alcoxilados basados en aductos de óxido de etileno y/u óxido de propileno.

20 El término "agente tensioactivo líquido alcoxilado" se refiere a compuestos en los que una o más cadenas de alquilo C₁-C₂₂ lineal o ramificado se conectan a través del residuo de un grupo de unión a una cadena oligomérica o polimérica de residuos de óxido de alquíleno. El término también se refiere a compuestos en los que uno o más grupos aromáticos, que pueden estar alquilados, se conectan a través del residuo de un grupo de unión a una cadena oligomérica o polimérica de residuos de óxido de alquíleno. El término también se refiere a compuestos que 25 contienen uno o más grupos acetilénicos, que pueden conectarse a través del residuo de un grupo de unión a una o dos cadenas oligoméricas o poliméricas de residuos de óxido de alquíleno. El término también se refiere a copolímeros de bloque o copolímeros al azar de óxido de etileno y óxido de propileno. El grupo de unión puede ser un átomo de oxígeno (residuo de grupo hidroxilo de alcohol o fenol); un grupo carboxilo (residuo de éster o ácido graso); un grupo amino (residuo de grupo amina); o un carboxiamido (residuo de amida carboxílica). Los residuos de 30 óxido de alquíleno son normalmente residuos de óxido de etileno -CH₂-CH₂-O- u óxido de propileno -CH₂-CH₂-CH₂-O-, (-CH(CH₃)-CH₂-O) o combinaciones de residuos de óxido de etileno y de propileno.

35 El agente tensioactivo se selecciona por tanto de alcoxilatos de alcoholes (éteres de glicoles), alcoxilatos de ácidos grasos, alcoxilatos de aminas grasas o alcoxilatos de amidas grasas, alcoxilatos de fenoles o fenoles alquil-sustituidos, copolímeros de bloque o copolímeros al azar de óxido de etileno y óxido de propileno, alcoxilatos de alquino-alcoholes o alquino-dioles, alcoxilatos de aceite de ricino, alcoxilatos de ésteres de sorbitano de ácidos grasos y mezclas de los mismos. (Reivindicación 4)

Los ejemplos de agentes tensioactivos alcoxilados adecuados incluyen:

alcoxilatos de alcoholes (éteres de glicoles), de fórmula alquil C₁-C₂₂-O-(AO)_n-H o alquil C₁-C₂₂-O-(AO)_n-alquilo C₁-C₆;

40 alcoxilatos de ácidos grasos de fórmula alquil C₁-C₂₂-COO-(AO)_n-H o fórmula alquil C₁-C₂₂-COO-(AO)_n-alquilo C₁-C₆;

alcoxilatos de aminas grasas de fórmula alquil C₁-C₂₂-NR_a-(AO)_n-H; alquil C₁-C₂₂-NR_a-(AO)_n-alquilo C₁-C₆;

o alcoxilatos de amidas grasas de fórmula alquil C₁-C₂₂-CO-NR_a-(AO)_n-H; alquil C₁-C₂₂-CO-NR_a-(AO)_n-alquilo C₁-C₆;

en las que R_a es alquilo C₁-C₆ o un grupo -(AO)_n-H y cada AO es independientemente un óxido de etileno u óxido de propileno, y el total de los índices n en la molécula está preferiblemente en el intervalo de desde 2 hasta 80, más preferiblemente de 3 a 40;

alcoxilatos de fenoles o fenoles alquil-sustituidos;

copolímeros de bloque o copolímeros al azar de óxido de etileno y óxido de propileno;

alcoxilatos de alquino-alcoholes o alquino-dioles;

alcoxilatos de aceite de ricino;

alcoxilatos de éster de sorbitano de ácidos grasos.

5 El grupo alquilo C₁-C₂₂ en los alcoxilatos mencionados anteriormente es lineal o ramificado, saturado o insaturado y preferiblemente C₆-C₂₀.

Los ejemplos de agentes tensioactivos líquidos alcoxilados adecuados también incluyen compuestos en los que una cadena de alquilo C₁-C₂₂ lineal o ramificado se conecta a través del residuo de un grupo de unión tal como se definió anteriormente a alcoholes multifuncionales como trimetilolpropano, derivados de azúcar como ésteres de sorbitano, triglicéridos como aceite de ricino y similares.

10 Se prefieren surfactantes no iónicos que tienen un grupo poli(óxido de alquíleno), tal como un grupo poli(óxido de etíleno) o un grupo poli(óxido de propileno) o mezclas de los mismos.

Son ejemplos compuestos vendidos con la marca comercial Brij (tales como lauril éter de polioxietileno (4) (Brij 30) o cetil éter de polioxietileno (20) (Brij 58), estearil éter de polioxietileno (20) (Brij 78) y oleil éter de polioxietileno (20) (Brij 92) o monometil éter de polietilenglicol (MPEG). Otros ejemplos son aductos con oxoalcoholes C13 como oxoalcohol C13 + 3 OE (Lutensol TO 3), oxoalcohol C13 + 7 OE (Lutensol TO 7), o aducto con oxoalcoholes C10 como oxoalcohol C10 + 6 OE (Lutensol ON 60).

20 También se prefieren surfactantes no iónicos derivados de ésteres etoxilados de ácidos grasos con glicerina o sorbitano, tales como monoestearato de polioxietileno-glicerina, monolaurato de polioxietileno-sorbitano, monopalmitato de polioxietileno-sorbitano, monoestearato de polioxietileno-sorbitano, monooleato de polioxietileno-sorbitano, triestearato de polioxietileno-sorbitano, trioleato de polioxietileno-sorbitano.

25 Los ésteres de sorbitano se venden con el nombre comercial Tween, como monolaurato de polioxietileno (20)-sorbitano (Tween 20), monopalmitato de polioxietileno (20)-sorbitano (Tween 40), monoestearato de polioxietileno (20)-sorbitano (Tween 60), triestearato de polioxietileno (20)-sorbitano (Tween 65), monooleato de polioxietileno (20)-sorbitano (Tween 80), trioleato de polioxietileno (20)-sorbitano (Tween 85). Ejemplos de ácidos grasos alcoxilados adecuados son: monooleato de dietilenglicol (Radiasurf 7400), monolaurato de PEG-400 (Radiasurf 7423), dioleato de PEG-400 (Radiasurf 7444). Ejemplos de alcoxilatos de aminas grasas adecuados son aductos de laurilamina con 5 OE (Lutensol FA 5 K), aductos de laurilamina con 10 OE (Lutensol FA 10 K). Ejemplos de amidas grasas alcoxiladas adecuadas son aductos de amida del ácido oleico y 10 OE (Lutensol FSA 10) o el aducto de monoetanolamida del ácido oleico con 3 OE (Serdolamide NXC 3 H). Ejemplos de fenoles alcoxilados son aductos de nonilfenol con 3 OE (Marlophen NP 3), aducto de nonilfenol con 10 OE (Marlophen NP 10) o aductos de óxido de alquíleno de triestirilfenol. Ejemplos de copolímeros de bloque de óxido de etíleno y óxido de propileno son los productos vendidos con la marca comercial Pluronics como: Pluronics 3100, Pluronics 3500, Pluronics 4200, Pluronics 6400 o Tetronic RED 9040 (aducto de copolímero de bloque de OE-OP con etilendiamina). Ejemplos de alcoxilatos de alquino-alcoholes o alquino-dioles son el producto vendido con las marcas comerciales Surfynol (como Surfynol 104, Surfynol 420, Surfynol 440, Surfynol 465 y Surfynol 2502).

30 También se prefieren surfactantes no iónicos derivados de etoxilatos de aceites vegetales o grasas animales, tales como etoxilato de aceite de maíz, etoxilato de aceite de ricino, etoxilato de aceite de sebo.

35 Un ejemplo de un etoxilato de aceite de ricino es uno comercializado con la marca comercial Hedipin.

40 El surfactante puede ser una combinación de todas las clases de sustancias tensioactivas alcoxiladas descritas anteriormente.

Opcionalmente pueden estar presentes uno o más diluyentes orgánicos.

45 El diluyente orgánico opcional proporciona estabilidad adicional del concentrado de fotoiniciador y ayuda a mejorar la compatibilidad del concentrado de fotoiniciador hacia diferentes formulaciones de uso final.

45 El diluyente orgánico opcional se elige del grupo que consiste en líquidos inertes de alto punto de ebullición basados en compuestos de éster y/o éter como: oligoetilenglicoles, adipatos, ftalatos, ésteres alquílicos, ésteres aromáticos, diésteres, etc. También son adecuados alcoholes líquidos de alto punto de ebullición como alcoholes C10 a C20 o polioles. Más preferiblemente, el diluyente orgánico tiene un punto de ebullición por encima de 120°C, lo más preferido por encima de 160°C.

Los ejemplos de oligoetilenglicoles incluyen: trietilenglicol, tetraetilenglicol o tripropilenglicol o tetrapropilenglicol o metoxipolietilenglicoles de diferentes pesos moleculares. Los ejemplos de diluyentes orgánicos basados en fluidos de éster incluyen: adipato de diocílico, adipato de dibutilo, benzoato de bencílico, ftalato de dimetilo, ftalato de dibutilo, ésteres metílicos de ácidos grasos, ésteres etilhexílicos de ácidos grasos, éster trietílico de ácido cítrico.

5 Ejemplos de fluidos de éster son dibutil éter de dietilenglicol y fenoxietanol. Ejemplos de alcoholes son isodecanol, oxoalcoholes C12-C15, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, oligoetilenglicoles como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y glicerina.

En una realización, está presente el diluyente orgánico. (Reivindicación 5)

10 La cantidad de diluyente orgánico en la combinación líquida de la invención es normalmente de menos del 60% en peso, preferiblemente menos del 40% y lo más preferiblemente menos del 25%.

Opcionalmente la combinación puede contener agua. Pequeñas cantidades de agua pueden no tener un impacto negativo con respecto a la estabilidad de las combinaciones de fotoiniciador de la invención así como con respecto a la compatibilidad de las combinaciones de fotoiniciador de la invención para sistemas no acuosos. La cantidad de agua en la combinación líquida de la invención es normalmente de menos del 10% en peso, preferiblemente menos del 5% y lo más preferible menos del 2% o sin agua.

Fotoiniciadores

20 El fotoiniciador es 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona (IRGACUR 184), 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona (IRGACURE® 2959), 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-bencílico]-2-metil-propan-1-ona (IRGACURE® 127), (4-metiltio-benzoil)-1-metil-1-morfolinoetano (IRGACURE® 907), (4-morfolinobenzoil)-1-bencílico-1-dimetilaminopropano (IRGACURE® 369), (4-morfolinobenzoil)-1-(4-metilbencílico)-1-dimetilaminopropano (IRGACURE® 379), óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfina (DAROCUR® TPO), óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-(2,4,4-trimetil-pentil)fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (IRGACURE® 819) y 2-hidroxi-1-{1-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil]-1,3,3-trimetil-indan-5-il}-2-metil-propan-1-ona, (ESACURE ONE®), 1-[4-(feniltio)fenil]-2-(O-bencíloxima) de 1,2-octanodiona (IRGACURE OXE01®).

25 El fotoiniciador es preferiblemente 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona (IRGACURE® 184), 2-hidroxi-1-{1-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil]-1,3,3-trimetil-indan-5-il}-2-metil-propan-1-ona, (ESACURE ONE®), óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-(2,4,4-trimetil-pentil)-fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (IRGACURE® 819), 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona (IRGACURE® 2959).

El más preferido es IRGACURE® 184 sólido.

Cantidades

El fotoiniciador está presente en una cantidad de al menos el 30% en peso, más preferiblemente al menos el 50% en peso y lo más preferiblemente al menos el 65% en peso basado en la combinación total. (Reivindicación 2)

35 El agente tensioactivo líquido alcoxilado está presente en una cantidad de entre el 1 y el 70% en peso, más preferiblemente entre el 1 y el 40% en peso y lo más preferiblemente entre el 1 y el 20% en peso basado en la combinación total.

Preparación

La combinación líquida homogénea de la invención puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende las etapas de

- calentar al menos el 30% en peso de un fotoiniciador hasta por encima de su temperatura de fusión
- 40 • añadir el 1-70% en peso de al menos un agente tensioactivo líquido alcoxilado de un agente tensioactivo líquido y opcionalmente añadir un diluyente
- enfriar hasta temperatura ambiente para obtener una combinación líquida.

Ventajas

El líquido de flujo libre de la invención es adecuado para sistemas para sistemas basados en agua y disolvente.

5 Pueden obtenerse mayores contenidos de agente activo en comparación con soluciones previas como las dispersiones a base de agua de fotoiniciadores descritas en los documentos EP386650 (Lamberti) y EP1230276B1 (Ciba) y en el documento GB2014152 (Minesota Mining). Además, las combinaciones líquidas homogéneas de la invención muestran mejor estabilidad en almacenamiento, especialmente a temperaturas elevadas, ya que no hay partículas heterogéneas de fotoiniciador que puedan sedimentar de manera irreversible como en el caso de una dispersión.

La invención se refiere además a una composición fotopolimerizable que comprende

(A) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado y

(B) al menos una combinación líquida homogénea de fotoiniciador y surfactante tal como se describió anteriormente.

10 Los compuestos insaturados pueden incluir uno o más dobles enlaces olefínicos. Pueden ser de masa molecular baja (monoméricos) o alta (oligoméricos). Ejemplos de monómeros que contienen un doble enlace son acrilatos o metacrilatos de alquilo o hidroxialquilo, por ejemplo acrilato de metilo, etilo, butilo, 2-ethylhexilo o 2-hidroxietilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de metilo o metacrilato de etilo. También son interesantes resinas que se modifican con silicio o flúor, por ejemplo acrilatos de silicio. Otros ejemplos son acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, (met)acrilamidas N-sustituidas, ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, vinil éteres tales como isobutil vinil éter, estireno, alquil- y haloestirenos, N-vinilpirrolidona, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno.

15 Ejemplos de monómeros que contienen dos o más dobles enlaces son los diacrilatos de etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, hexametilenglicol o de bisfenol A, y 4,4'-bis(2-acriloiloxietoxi)difenilpropano, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato o tetraacrilato de pentaeritritol, acrilato de vinilo, divinilbenceno, succinato de divinilo, 20 ftalato de dialilo, fosfato de trialilo, isocianurato de trialilo o isocianurato de tris(2-acriloletilo).

25 Ejemplos de compuestos poliinsaturados de masa molecular relativamente alta (oligómeros) son resinas epoxídicas acriladas, poliésteres acrilados, poliésteres que contienen grupos vinil éter o epoxi, y también poliuretanos y poliéteres acrilados. Ejemplos adicionales de oligómeros insaturados son resinas de poliéster insaturadas, que se preparan habitualmente a partir de ácido maleico, ácido ftálico y uno o más dioles y tienen pesos moleculares de desde aproximadamente 500 hasta 3000. Además, también es posible emplear monómeros y oligómeros de vinil éter, y también oligómeros terminados en maleato con cadenas principales de poliéster, poliuretano, poliéter, polí(vinil éter) y epoxi.

30 Ejemplos particularmente adecuados son ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y polioles o poliepóxidos, y polímeros que tienen grupos etilénicamente insaturados en la cadena o en grupos laterales, por ejemplo poliésteres, poliamidas y poliuretanos insaturados y copolímeros de los mismos, resinas alquídicas, 35 polibutadieno y copolímeros de butadieno, poliisopreno y copolímeros de isopreno, polímeros y copolímeros que contienen grupos (met)acrílicos en cadenas laterales, y también mezclas de uno o más de tales polímeros.

Ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, 40 ácido cinámico, y ácidos grasos insaturados tales como ácido linolénico o ácido oleico. Se prefieren ácido acrílico y metacrílico.

Polioles adecuados son aromáticos y, en particular, polioles alifáticos y cicloalifáticos. Ejemplos de polioles aromáticos son hidroquinona, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-di(4-hidroxifenil)propano, y también novolacas y resoles. Ejemplos de poliepóxidos son los basados en los polioles anteriormente mencionados, especialmente los polioles aromáticos, y epichlorhidrina. Otros polioles adecuados son polímeros y copolímeros que contienen grupos hidroxilo en la cadena de polímero o en grupos laterales, siendo ejemplos poli(alcohol vinílico) y copolímeros del mismo o poli(metacrilatos de hidroxialquilo) o copolímeros de los mismos. Polioles adicionales que son adecuados son oligoésteres que tienen grupos terminales hidroxilo.

Ejemplos de polioles alifáticos y cicloalifáticos son alquilenodioles que tienen preferiblemente de 2 a 12 átomos de C, tales como etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, octanodiol, dodecanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles que tienen pesos moleculares de preferiblemente desde 200 hasta 1500, 1,3-ciclopantanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-dihidroximetilciclohexano, glicerol, tris(β-hidroxietil)amina, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol.

50 Los polioles pueden esterificarse parcial o completamente con un ácido carboxílico o con diferentes ácidos carboxílicos insaturados, y en los ésteres parciales, los grupos hidroxilo libres pueden modificarse, por ejemplo eterificarse o esterificarse con otros ácidos carboxílicos.

Ejemplos de ésteres son: triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetiloletano, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetiloletano, dimetacrilato de tetrametilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol,

diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de dipentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, octaacrilato de tripentaeritritol, dimetacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de dipentaeritritol, tetrametacrilato de dipentaeritritol, octametacrilato de tripentaeritritol, diitaconato de pentaeritritol, tris-itaconato de dipentaeritritol, pentaitaconato de dipentaeritritol, hexaitaconato de dipentaeritritol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, diitaconato de 1,4-butanodiol, triacrilato de sorbitol, tetraacrilato de sorbitol, triacrilato modificado con pentaeritritol, tetrametacrilato de sorbitol, pentaacrilato de sorbitol, hexaacrilato de sorbitol, acrilatos y metacrilatos de oligoéster, diacrilato y triacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-ciclohexano, bisacrilatos y bismetacrilatos de polietilenglicol con un peso molecular de desde 200 hasta 1500, o mezclas de los mismos.

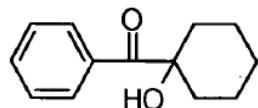
Uso

La combinación líquida homogénea tal como se definió anteriormente se usa para producir recubrimientos de superficie, tintas de impresión, tintas de serigrafía, tintas de impresión offset, tintas de impresión flexográfica, materiales de protección o material de grabación de imágenes libres de disolvente, basados en disolvente o en agua, especialmente en la producción de sistemas acuosos correspondientes.

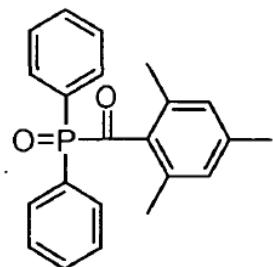
Ejemplos y resultados de aplicación

Se prepararon formas de producto de fotoiniciador líquido de los siguientes fotoiniciadores:

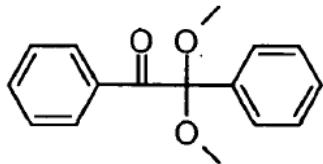
IRGACUR® 184



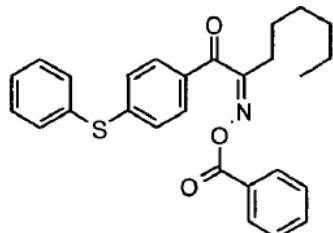
DAROCURE® TPO



IRGACURE® 651



IRGACURE® OXE 01



ESACURE® ONE alfa-hidroxicetona difuncional, disponible de Lamberti

ESACURE KIP 150® alfa-hidroxicetona polifuncional oligomérica, disponible de Lamberti.

Ejemplo 1 - Se funden 75 g de 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona (IRGACURE 184) con una pureza >90% en un reactor a 60°C. Se añaden 10 g de Hedipin R/200 (PEG-20-aceite de ricino), se añaden 15 g de tetraetilenglicol y se agita la mezcla a 60°C hasta que sea homogénea. Se enfriá lentamente la mezcla hasta temperatura ambiente. La forma de producto es un líquido transparente, de incoloro a amarillo.

Ejemplo 2 - Se funden 75 g de 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona (IRGACURE 184) con una pureza >90% en un reactor a 60°C. Se añaden 10 g de Hedipin R/200 (PEG-20-aceite de ricino), se añaden 15 g de monometil éter de polietilenglicol 350 y se agita la mezcla a 60°C hasta que sea homogénea. Se enfriá lentamente la mezcla hasta temperatura ambiente. La forma de producto es un líquido transparente, de incoloro a amarillo.

Ejemplo 3 - Se funden 70 g de 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona (IRGACURE 184) con una pureza >90% en un reactor a 60°C. Se añaden 8 g de Tween 80 (monooleato de polietilenglicol-sorbitano) y 2 g de Span 80 (monooleato de sorbitano), se añaden 20 g de monometil éter de polietilenglicol 350 y se agita la mezcla a 60°C hasta que sea homogénea. Se enfriá lentamente la mezcla hasta temperatura ambiente. La forma de producto es un líquido transparente, de incoloro a amarillo.

Ejemplo 4 - Se funden 90 g de 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona (IRGACURE 184) con una pureza >90% en un reactor a 60°C. Se añaden 10 g de Brij 30 (dodecil éter de tetraetilenglicol) y se agita la mezcla a 60°C hasta que sea homogénea. Se enfriá lentamente la mezcla hasta temperatura ambiente. La forma de producto es un líquido transparente, de incoloro a amarillo.

Ejemplo 5 - Se mezclan 31 g de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfina (DAROCURE TPO) con 10 g de Hedipin R/200 (PEG-20-aceite de ricino) y 59 g de monometil éter de polietilenglicol 350. Se agita la mezcla en un reactor a 90°C hasta que sea homogénea. Se enfriá lentamente la mezcla hasta temperatura ambiente. La forma de producto es un líquido transparente amarillento.

Ejemplo 6 - Se mezclan 50 g de 1-[4-(feniltio)fenil]-2-(O-benciloxima) de 1,2-octanodiona (IRGACURE OXE01) con 10 g de Hedipin R/200 (PEG-20-aceite de ricino) y 40 g de monometil éter de polietilenglicol 350. Se agita la mezcla en un reactor a 60°C hasta que sea homogénea. Se enfriá lentamente la mezcla hasta temperatura ambiente. La forma de producto es un líquido transparente amarillento.

Ejemplo 7 - Se mezclan 31 g de 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona (IRGACURE 651) con 10 g de Hedipin R/200 (PEG-20-aceite de ricino) y 59 g de monometil éter de polietilenglicol 350. Se agita la mezcla en un reactor a 70°C hasta que sea homogénea. Se enfriá lentamente la mezcla hasta temperatura ambiente. La forma de producto es un líquido transparente amarillento.

Ejemplo 8

Se mezclan 70 g de 2-hidroxi-1-{1-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil]-1,3,3-trimetil-indan-5-il}-2-metil-propan-1-ona (Esacure ONE) con 8 g de Tween 80 (monooleato de polietilenglicol-sorbitano), 2 g de Span 80 (monooleato de sorbitano) y 20 g de tetraetilenglicol. Se calienta la mezcla hasta 115°C y se agita hasta que sea homogénea. Se enfriá lentamente la mezcla hasta temperatura ambiente. La forma de producto es un líquido viscoso transparente, de incoloro a amarillo.

5 Resultados de aplicación

En lo siguiente, el fotoiniciador se refiere a su forma de suministro de la combinación líquida de la invención, no al contenido de agente activo.

10 1. Curado con UV de recubrimientos transparentes de epoxi-acrilato

Se prepara una pintura curable con UV usando la siguiente formulación:

% en peso	Componente	Descripción	Proveedor
89,0	Ebecryl 604	Epoxiacrilato insaturado aproximadamente el 80% en HDDA	Cytec Surface Specialties
10,0	SR 344	Diacrilato de polietilenglicol (400)	Sartomer
1,0	Ebecryl 350	Acrilato de silicona insaturado	Cytec Surface Specialties

Se prepararon muestras usando la formulación anterior y disolviendo el 2% en peso de un fotoiniciador (forma de suministro) en la pintura anterior. Para ello, se agitaron las muestras a una temperatura de 50°C durante 60 min.

15 Se aplicaron muestras sobre paneles de aluminio blancos recubiertos previamente usando una barra aplicadora con alambre bobinado con WFT de 60 µm. Se curaron las muestras en un equipo de curado con UV de laboratorio IST usando una bombilla de Hg a 100 W/cm y una velocidad de línea de 10 m/min.

20 Se siguió la extensión del curado mediante la medición de la conversión de dobles enlaces de acrilato (DBC) frente a la propia resina como referencia usando espectroscopía AT-IR de la superficie del recubrimiento. Se normalizó el pico de acrilato a aproximadamente 1425 cm⁻¹ usando el enlace C-H a aproximadamente 2900 cm⁻¹. Además, se midió la dureza con péndulo según Koenig en todos los paneles.

Resultados de curado:

	ICU 184	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
contenido de agente activo (%)	100	75	75	70	90
DBC [%]	79	74	73	70	76
PH [s]	133	128,8	128,3	127	127

25 Estos resultados de curado demuestran que las combinaciones líquidas de fotoiniciador de la invención proporcionan un buen rendimiento de curado en un sistema para UV al 100% típico, con conversión de dobles enlaces y dureza con péndulo similares a un fotoiniciador ICU 184 del estado de la técnica que no se diluye mediante componentes de combinación. El objetivo en este caso es mostrar que la combinación líquida proporciona un buen rendimiento en el sistema al 100% (la ventaja sería la forma de producto líquido). Se muestra una ventaja adicional para los sistemas acuosos.

2. Curado con UV de recubrimientos transparentes de poliéster-acrilato

Se prepara una pintura curable con UV usando la siguiente formulación:

% en peso	Componente	Descripción	Proveedor
67,0	Ebecryl 830	Poliéster-acrilato hexafuncional	Cytec Surface Specialties
16,5	HDDA	Diacrilato de hexanodiol, diluyente reactivo	
16,5	TMPTA	Triacrilato de trimetilolpropano, diluyente reactivo	

30 30 Se prepararon muestras usando la formulación anterior y disolviendo el 6% en peso de una preparación de fotoiniciador en la pintura anterior. Para ello, se agitaron las muestras a una temperatura de 50°C durante 60 min.

Se aplicaron muestras sobre paneles de aluminio blancos recubiertos previamente usando una barra aplicadora con

alambre bobinado con WFT de 60 μm . Se curaron las muestras en un equipo de curado con UV de laboratorio IST usando dos bombillas de Hg de 100 W/cm y una velocidad de línea de 10 m/min.

5 Se siguió la extensión del curado mediante la medición de la conversión de dobles enlaces de acrilato (DBC) frente a la propia resina como referencia usando espectroscopía AT-IR de la superficie del recubrimiento. Se normalizó el pico de acrilato a aproximadamente 1425 cm^{-1} usando el enlace C-H a aproximadamente 2900 cm^{-1} . Además se midió la dureza con péndulo según Koenig en todos los paneles.

Resultados de curado

	ICU 184	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
contenido de agente activo (%)	100	75	75	70	90
DBC [%]	80	72	72	70	74
PH [s]	139	135	135	130	136

De nuevo, los resultados de curado demuestran que las combinaciones líquidas de fotoiniciador proporcionan de manera útil un buen rendimiento de curado a pesar de la dilución con componentes de combinación.

10 3. Incorporación en formulación curable con UV transparente basada en agua

Se preparó la siguiente formulación basada en agua (Formulación WB 1):

% en peso	Producto	Descripción	Proveedor
99,3	Bayhydrol UV 2282	Dispersión en agua de poliuretano curable con UV	Bayer Material Science
0,30	Borchigel L 75 N	Espesante de poliuretano, aproximadamente al 50% en agua	OMG Borchers GmbH
0,40	Byk 347	Surfactante de silicona para sistemas acuosos	Byk Additives and Instruments

15 Se pusieron 0,4 g de fotoiniciador (forma de suministro) en un frasco de vidrio de 100 ml. Se añadieron 40 g de la formulación basada en agua anterior. Se agitó la combinación usando un agitador magnético durante 5 min a aproximadamente 500 rpm. Inmediatamente tras el mezclado, se aplicaron las muestras de recubrimiento sobre un panel de acero negro recubierto previamente usando una barra aplicadora con alambre bobinado con un grosor de película húmeda de 120 μm .

Se secaron las películas durante 30 min a 30°C y luego se curaron en un equipo de curado con UV de laboratorio IST usando dos bombillas de Hg a 100 W/cm y una velocidad de línea de 10 m/min.

20 Se evaluaron las películas visualmente para detectar partículas o trazas de manchas de fotoiniciador escasamente incorporado.

Fotoiniciador	Evaluación visual tras la aplicación (película húmeda)	Evaluación visual tras el curado
Irgacure 184	Partículas no disueltas	Partículas no disueltas
Ejemplo 1	Buena	Buena
Ejemplo 3	Buena	Buena

25 Estos resultados muestran que las combinaciones de fotoiniciador de la invención pueden incorporarse fácilmente en una formulación para UV a base de agua sin proporcionar defectos a la película de pintura. Esto contrasta con la referencia Irgacure 184, que debido a la incompatibilidad no proporciona una pintura para UV a base de agua útil. Por tanto las combinaciones de fotoiniciador de la invención tienen una aplicabilidad mucho más amplia que va de pinturas para UV no acuosas típicas a sistemas para UV acuosos.

4. Curado de formulación curable con UV transparente a base de agua

Se sometieron a prueba las muestras de fotoiniciador en 2 formulaciones de recubrimiento transparente basadas en agua diferentes. Formulación WB 1: tal como se describió anteriormente

Formulación WB 2

% en peso	Producto	Descripción	Proveedor
98,1	Alberdingk LUX 399	Copolímero de poliuretano alifático curable con UV	Alberdingk Boley

% en peso	Producto	Descripción	Proveedor
0,5	Byk 024	Desespumante para sistemas acuosos	Byk Additives and Instruments
0,3	Byk 333	Aditivo de superficie basado en silicona	
0,3	Byk 348	Surfactante de silicona para sistemas acuosos	
0,8	Acrysol RM 825	Espesante no iónico para sistemas acuosos	Rohm and Haas

Se prepararon 30 g de formulación que contenía el 1% en peso de fotoiniciador (forma de suministro). Se puso la formulación en un frasco de vidrio y se añadió fotoiniciador durante agitación con disco dentado a 1500 rpm. Se agitaron las formulaciones durante un total de 15 min. Se aplicaron muestras sobre un panel de aluminio blanco

5 recubierto previamente usando una barra aplicadora con alambre bobinado con un grosor de película húmeda de 120 μm . Se evaporó el agua en un horno de convección a 60°C durante 10 min. Se curó la película en un equipo de curado con UV de laboratorio IST usando dos bombillas de Hg a 100 W/cm y una velocidad de línea de 10 m/min. Tras el enfriamiento, se midió la dureza con péndulo según Koenig. Para referencia, se trató una muestra libre de fotoiniciador de las formulaciones de la misma manera.

10 Resultados de curado, Formulación WB 1:

Fotoiniciador	Dureza con péndulo [s]
Sin fotoiniciador	21
Ejemplo 1	106
Ejemplo 2	111

Resultados de curado, Formulación WB 2:

Fotoiniciador	Dureza con péndulo [s]
Sin fotoiniciador	No determinada, superficie pegajosa
Ejemplo 4	112
Ejemplo 3	111

Estos resultados muestran que las combinaciones líquidas de fotoiniciadores de la invención además de los sistemas para UV no acuosos convencionales, también proporcionan un buen rendimiento de curado en pinturas para UV a base de agua.

15 Ejemplo 9

Se calientan 70 g de ESACURE KIP 150 hasta 70°C. Se añaden 10 g de Hedipin R/200 (PEG-20-aceite de ricino) y 20 g de tetraetilenglicol y se agita la mezcla a 70°C hasta que sea homogénea. Se enfriá la mezcla homogénea lentamente hasta temperatura ambiente. La forma de producto es un líquido transparente amarillento.

Resultados de aplicación

20 Se evaluaron las propiedades de aplicación del ejemplo 9 en un barniz de sobreimpresión (OPV, *overprint varnish*). Se sometió a prueba el ejemplo 9 frente a Esacure KIP 150 en su forma pura. Se evaluaron la manipulación, incorporación, eficacia de curado y amarilleamiento (visual).

Sistema de prueba

OPV con aminoacrilato	Peso [g]
Ebecryl 605 (epoxiacrilato de bisfenol A diluido con el 25% de TPGDA)	30,0
Ebecryl 7100 (acrilato modificado con amina)	10,0
Ebecryl 40 (tetraacrilato de pentaeritritol propoxilado/etoxilado)	5,0
OTA 480 (triacrilato de glicerol propoxilado)	30,0
TPGDA (diacrilato de tripropilenglicol)	24,0
Ebecryl 1360 (hexaacrilato de silicona)	0,5
Dow Corning 57 (aditivo de silicona)	0,5
Σ	100,0

Manipulación

25 Tuvo que extraerse Esacure KIP 150 con un martillo y se disolvió durante 1 hora a 45°C en el OPV. En cambio, el ejemplo 9 tenía una viscosidad similar a la miel y pudo verterse directamente en el OPV.

Eficacia de curado

Se sometieron a prueba tanto KIP 150 como el ejemplo 9 al 3% de agente activo. Se compararon las velocidades de curado sobre cartón y recubrimiento de bobina.

Tabla 1: IST de espejo frío, el 1% de O₂, cartón, barra n.º 1 (6 µm), 80 W/cm, lámpara de Hg, prueba de DRR

Formulación	Sustrato	%	m/min	DO de KMnO ₄
Esacure KIP 150	Cartón	3	90-100	0,309
Ejemplo 9		4,29	100	0,301
Esacure KIP 150	Recubrimiento de bobina	3	110	0,373
Ejemplo 9		4,29	120	0,341

5 La tabla 1 muestra que la reactividad del ejemplo 9 es comparable a la de Esacure KIP 150 en la forma de producto puro.

Visualmente, no pudo observarse ninguna diferencia en el amarilleamiento.

Estos resultados de aplicación muestran que la forma de producto líquido proporciona claras ventajas de procesamiento (manipulación e incorporación), sin comprometer la eficacia de curado.

REIVINDICACIONES

1. Combinación líquida homogénea que es líquida a temperatura ambiente que comprende al menos el 30% en peso con respecto a la combinación total de un fotoiniciador del tipo radicalario que es sólido a temperatura ambiente y el 1-70% en peso de al menos un agente tensioactivo líquido alcoxilado y opcionalmente un diluyente orgánico, en la que el fotoiniciador se selecciona de 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona (IRGACURE® 184), 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona (IRGACURE® 2959), 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil]-2-metil-propan-1-ona (IRGACURE® 127), (4-metiltiobenzoil)-1-metil-1-morfolinoetano (IRGACURE® 907), (4-morfolinobenzoil)-1-bencil-1-dimetilaminopropano (IRGACURE® 369), (4-morfolinobenzoil)-1-(4-metilbencil)-1-dimetilaminopropano (IRGACURE® 379), óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfina (DAROCUR® TPO), óxido de bis(2,6-dimetoxi-benzoil)-(2,4,4-trimetil-pentil)fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (IRGACURE® 819) y 2-hidroxi-1-[1-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-fenil]-1,3,3-trimetil-indan-5-il]-2-metil-propan-1-ona, (ESACURE ONE®), 1-[4-(feniltio)fenil]-2-(O-benciloxima) de 1,2-octanodiona (IRGACURE® OXE01).

2. Combinación líquida homogénea según la reivindicación 1, en la que la concentración de fotoiniciador es de al menos el 50% en peso y lo más preferible de al menos el 65% en peso.

3. Combinación líquida homogénea según la reivindicación 1, en la que el agente tensioactivo se selecciona de compuestos alcoxilados basados en aductos con óxido de etileno y/u óxido de propileno.

4. Combinación líquida homogénea según la reivindicación 1, en la que el agente tensioactivo se selecciona de alcoxilatos de alcoholes (éteres de glicoles), alcoxilatos de ácidos grasos, alcoxilatos de aminas grasas o alcoxilatos de amidas grasas, alcoxilatos de fenoles o fenoles alquil-sustituidos, copolímeros de bloque o copolímeros al azar de óxido de etileno y óxido de propileno, alcoxilatos de alquino-alcoholes o alquino-dioles, alcoxilatos de aceite de ricino, alcoxilatos de ésteres de sorbitano de ácidos grasos y mezclas de los mismos.

5. Combinación líquida homogénea según la reivindicación 1, en la que está presente el diluyente.

6. Combinación líquida homogénea según la reivindicación 1, en la que el fotoiniciador se selecciona de 1-hidroxi-ciclohexilfenil-cetona (IRGACURE® 184), 2-hidroxi-1-[1-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-fenil]-1,3,3-trimetil-indan-5-il]-2-metil-propan-1-ona, (ESACURE® ONE), óxido de bis(2,6-dimetoxi-benzoil)-(2,4,4-trimetil-pentil)fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (IRGACURE® 819), 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona (IRGACURE® 2959).

7. Procedimiento para la preparación de una combinación líquida homogénea según la reivindicación 1, que comprende las etapas de

• calentar al menos el 30% en peso de un fotoiniciador hasta una temperatura por encima de su punto de fusión

• añadir el 1-70% en peso de al menos un agente tensioactivo líquido alcoxilado y opcionalmente añadir un diluyente

• enfriar hasta temperatura ambiente para obtener una combinación líquida homogénea.

8. Composición fotopolimerizable que comprende

(A) al menos un compuesto fotopolimerizable etilénicamente insaturado y

35 (B) al menos una combinación líquida homogénea según la reivindicación 1.

9. Uso de una combinación líquida homogénea según la reivindicación 1 en la producción de recubrimientos de superficie, tintas de impresión, tintas de serigrafía, tintas de impresión *offset*, tintas de impresión flexográfica, materiales de protección o material de grabación de imágenes libres de disolvente, basados en disolvente y en agua.