

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 061**

51 Int. Cl.:

**C07D 335/16** (2006.01)

**C07C 217/22** (2006.01)

**C07C 219/08** (2006.01)

**C09D 11/322** (2014.01)

**C09D 11/101** (2014.01)

**C07C 219/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2008 E 08104269 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016 EP 2130817**

54 Título: **Fotoiniciadores polimerizables del tipo II y composiciones curables**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.02.2016**

73 Titular/es:

**AGFA GRAPHICS NV (100.0%)  
SEPTESTAAT 27  
2640 MORTSEL, BE**

72 Inventor/es:

**LOCCUFIER, JOHAN y  
VAN LUPPEN, JAYMES**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

ES 2 559 061 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

Fotoiniciadores polimerizables del tipo II y composiciones curables.

## 5 Campo de la invención

La presente invención hace referencia a una nueva clase de fotoiniciadores polimerizables del Tipo II que son especialmente adecuados para formulaciones curables por radiación que cumplen con los reglamentos para materiales en contacto con alimentos.

10

## Antecedentes de la invención

Un fotoiniciador de radicales libres es un compuesto químico que inicia la polimerización de monómeros cuando se expone a radiación actínica mediante la formación de un radical libre. Los fotoiniciadores se utilizan a menudo en composiciones curables por UV, tales como las tintas de inyección curables por UV.

15

Pueden distinguirse dos tipos de fotoiniciadores de radicales libres. Un iniciador Norrish tipo I es un iniciador que se desdobra tras la excitación produciendo el radical iniciador de forma inmediata. Un iniciador Norrish tipo II es un fotoiniciador que se activa mediante radiación actínica y forma radicales libres por abstracción de hidrógeno a partir de un segundo compuesto que se convierte en el verdadero radical libre iniciador. Este segundo compuesto se denomina coiniador o sinergista de polimerización.

20

Cuando se utilizan composiciones curables por radiación en envases alimentarios, juguetes o aplicaciones dentales, la cantidad de residuos extraíbles es un asunto de suma importancia y debe minimizarse. Los productos con un peso molecular bajo no suelen integrarse completamente en la red del polímero y son propensos a extraerse con facilidad o a propagarse fuera de la composición curada.

25

Los residuos extraíbles son especialmente preocupantes en el caso de los iniciadores Norrish Tipo II. Los fotoiniciadores Norrish Tipo II requieren siempre un coiniador. Las aminas alifáticas terciarias, las aminas aromáticas y los tioles son ejemplos preferidos de coiniadores. Tras la transferencia de un átomo de hidrógeno al iniciador Norrish Tipo II, el radical generado en el sinergista inicia la polimerización. Teóricamente, el coiniador se integra en la red del polímero. Sin embargo, es muy poco probable que la transferencia de hidrógeno y los resultados de la reacción de iniciación sean del 100%. Es probable que se produzcan reacciones secundarias que den lugar a la presencia de sinergista sin reaccionar y a productos secundarios en la composición. En los envases alimentarios impresos con una composición curable por radiación de este tipo, estos residuos de bajo peso molecular siguen siendo móviles y, en caso de ser tóxicos, entrañan riesgos para la salud al transferirse al alimento.

30

35

Un enfoque para minimizar la extracción del fotoiniciador es usar un fotoiniciador que tenga uno o más grupos polimerizables etilénicamente insaturados para que pueda copolimerizarse con los demás monómeros de la composición curable por radiación. Sin embargo, la copolimerización reduce la movilidad del fotoiniciador, y puede observarse una disminución de la velocidad de curado.

40

El documento 2004224993 (NIPPON KAYAKU) divulga iniciadores de fotopolimerización de tipo autopolimerizante que son utilizados en composiciones curables por radiación para reducir su evaporación de una película curada.

45

Otro enfoque para resolver el problema de la extracción es diseñar iniciadores Norrish Tipo II con un peso molecular mayor. No obstante, al emplearse estos polímeros fotorreactivos, la viscosidad de la solución aumenta a menudo hasta un nivel no deseable para un gran número de aplicaciones con composiciones curables por radiación, por ejemplo tintas de inyección y lacas.

50

El documento EP 1674499 A (AGFA GRAPHICS) describe composiciones curables por radiación y polímeros fotorreactivos que comprenden un núcleo de polímero dendrítico con al menos un grupo funcional iniciador y al menos un grupo funcional coiniador. Aunque puede resultar ventajoso utilizar un núcleo de polímero dendrítico para que la composición curable por radiación siga teniendo una viscosidad baja, también es deseable mejorar la velocidad de curado, en particular en ausencia de inertización con nitrógeno.

55

En el artículo "Multifunctional photo-initiator for acrylate and methacrylate polymerization", POLYMER PREPRINTS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EE.UU., Vol. 48, Nº 1, 1 Enero 2005, Nayak Bishwa R. et al. dan a conocer un fotoiniciador multifuncional indicado para la polimerización de acrilatos y metacrilatos que cuenta con un grupo amina en una posición 1-9 y al que le falta al menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo formado por un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo acrilamida, un grupo metacrilamida, un grupo estireno, un grupo éter vinílico, un grupo éter alílico, un grupo éster alílico, un grupo éster vinílico, un grupo maleato y un grupo maleimida.

60

Por lo tanto, es todavía necesario obtener fotoiniciadores que sean muy reactivos sin necesidad de realizar una inertización con nitrógeno, que afecten poco a la viscosidad de la formulación y que, al mismo tiempo, sigan generando

65

una baja cantidad de residuos extraíbles.

Divulgación de la invención

5 Objetos de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar una nueva clase de fotoiniciadores polimerizables del Tipo II, que son especialmente adecuados para formulaciones curables por radiación que cumplen con los reglamentos para materiales en contacto con alimentos.

10

Otro objeto de la presente invención es proporcionar composiciones y tintas curables por radiación que comprenden estos fotoiniciadores polimerizables del Tipo II.

15

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

Resumen de la invención

20

Se descubrió, sorprendentemente, que un fotoiniciador polimerizable del Tipo II según la Fórmula I daba lugar en formulaciones curables por radiación a una velocidad de curado excelente y a una baja viscosidad, al tiempo que mantenía unos niveles bajos de residuos migrables. También se observó que el fotoiniciador polimerizable del Tipo II según la Fórmula I presentó suficiente estabilidad como para poder utilizarse en aplicaciones industriales, es decir no fue necesario almacenar el fotoiniciador en un lugar con ausencia total de luz y por ejemplo en una solución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

25

Los objetos de la presente invención se han realizado mediante un fotoiniciador tal y como se define en la reivindicación 1.

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

30

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.

35

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.

40

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

45

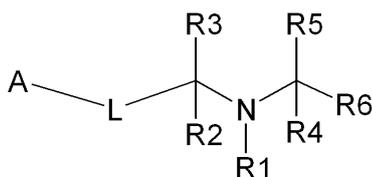
El término "alquilo" hace referencia a todas las variantes posibles de cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir, de tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo, de cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y terc-butilo, de cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetilpropilo,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

Fotoiniciadores polimerizables del Tipo II

Un fotoiniciador polimerizable del Tipo II según la presente invención comprende un grupo fotoiniciador.

50

El fotoiniciador polimerizable del Tipo II corresponde a la Fórmula (I):



Fórmula (I),

en la que:

55

A representa un grupo iniciador Norrish Tipo II y es un grupo tioxantona sustituido o no sustituido,

L representa un grupo de enlace divalente que posiciona el grupo iniciador Norrish Tipo II y el grupo CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> en una posición 1-5 a una posición 1-8, en el que la posición 1 se define como el primer átomo en el anillo aromático o alicíclico de A, al cual está enlazado covalentemente L, y la posición 5 a 8 se define como el átomo de carbono del grupo CR<sub>2</sub>R, al cual está enlazado covalentemente L, con la condición de que L no contenga una amina,

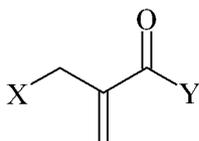
60

R1 representa un grupo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consta de un grupo alquilo, un grupo alquénilo, un grupo alquínilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo,

R2 a R6 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consta de un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo, con la condición de que al menos uno de R2 a R6 represente un átomo de hidrógeno,

5 cualesquiera dos o tres grupos del grupo seleccionado de R1 a R6 y L pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 8 miembros, y con la condición de que al menos uno de L, R1 a R6 y A esté sustituido por al menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo acrilamida, un grupo metacrilamida, un grupo estireno, un grupo éter vinílico, un grupo éter alílico, un grupo éster alílico, un grupo éster vinílico, un grupo maleato y un grupo maleimida.

10 En una realización más preferida, dicho al menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado en el fotoiniciador polimerizable del Tipo II según la Fórmula (I) es un grupo según la Fórmula (II):



Fórmula (II),

15 en la que

X representa un grupo funcional seleccionado del grupo que consta de OR7, S(O)<sub>n</sub>R8 y NR9R10,

Y representa un grupo funcional seleccionado del grupo que consta de OR11 y NR12R13,

20 R8 a R10 representan un grupo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consta de un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo,

R7 y R11 a R13 representan un átomo de hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consta de un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo, y

25 R9 y R10 y R12 y R13 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 8 miembros.

En la realización lo más preferida, dicho al menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado es un grupo acrilato. El fotoiniciador polimerizable del Tipo II puede contener 2, 3 o más grupos polimerizables etilénicamente insaturados, pero preferiblemente contiene 1 o 2 grupos polimerizables etilénicamente insaturados, más preferiblemente 1 o 2 grupo acrilatos.

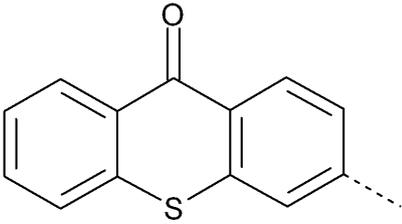
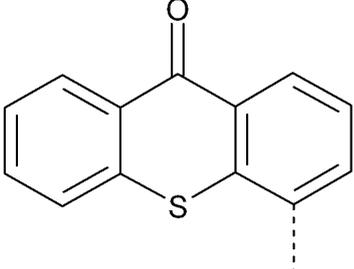
30 En una realización preferida, el fotoiniciador polimerizable del Tipo II contiene sólo un grupo acrilato, puesto que múltiples grupo acrilatos reduce la flexibilidad de una capa curada.

35 El grupo iniciador Norrish Tipo II A es seleccionado del grupo que consta de un grupo tioxantona sustituido o no sustituido.

En la siguiente Tabla 1 se listan grupos iniciadores Norrish Tipo II A preferidos, sin limitarse a los mismos. La línea de puntos representa el enlace químico al grupo de enlace divalente L.

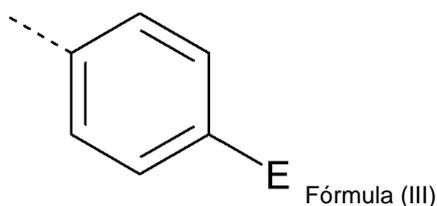
40 Tabla 1

	A2
	A7

	A8
	A9

En otra realización particularmente preferida, R1 es seleccionado del grupo que consta de un grupo alquilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo sustituido o no sustituido.

5 En otra realización particularmente preferida, R1 representa un grupo arilo según la Fórmula (III):



10 en la que la línea de puntos representa el enlace químico al átomo de nitrógeno en la Fórmula (I) y en la que E representa un grupo seleccionado del grupo que consta de un éster, un aldehído, una cetona y una amida. Se prefiere en particular un grupo éster.

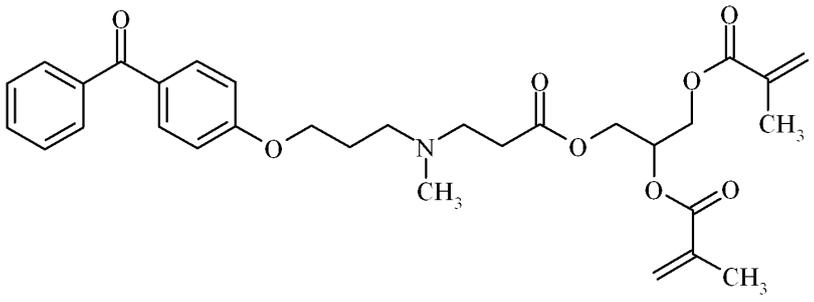
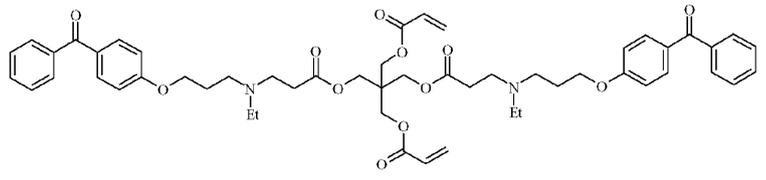
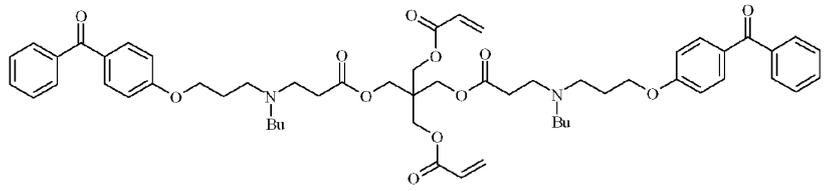
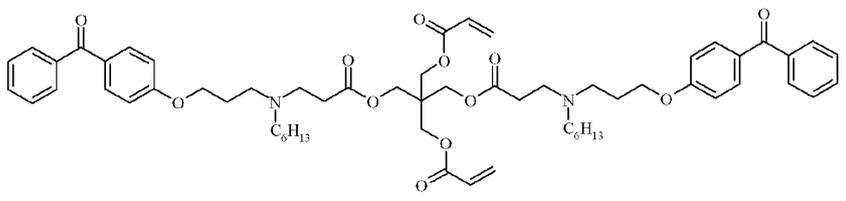
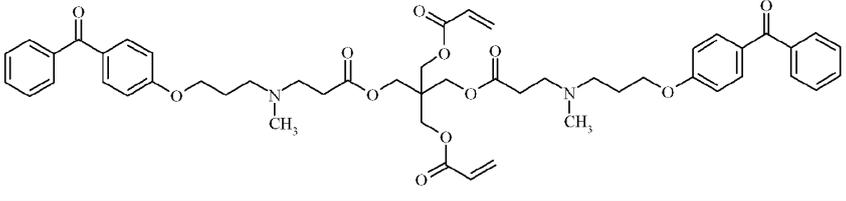
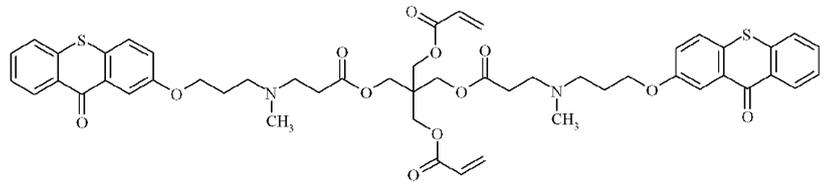
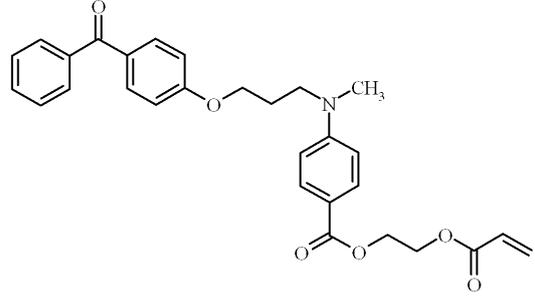
15 Se descubrió que, para mejorar la velocidad de curado, es esencial que el grupo iniciador Norrish Tipo II A y el grupo CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> estén en una posición entre 1-5 y 1-8, en la que la posición 1 se define como el primer átomo en el anillo aromático o alicíclico de A al que L está enlazado covalentemente, y las posiciones 5 a 8 se definen como el átomo de carbono del grupo CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> al que L está enlazado covalentemente, con la condición de que L no contenga una amina. La velocidad de curado se redujo en un factor de 3 a 4 cuando el grupo CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> estaba colocado en una posición 1-3 o 1-4. La velocidad de curado disminuye drásticamente cuando el grupo CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> está colocado más lejos del grupo iniciador Norrish Tipo II A, por ejemplo en una posición 1-10. En la realización más preferida, el grupo CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> está colocado en una posición 1-5.

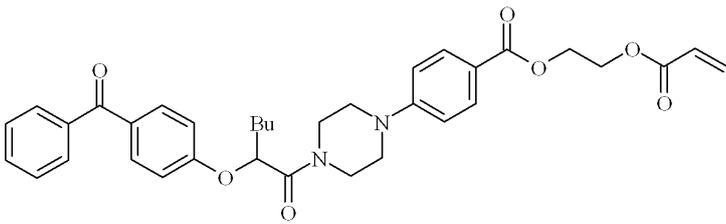
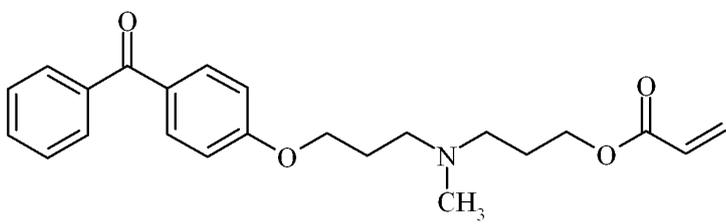
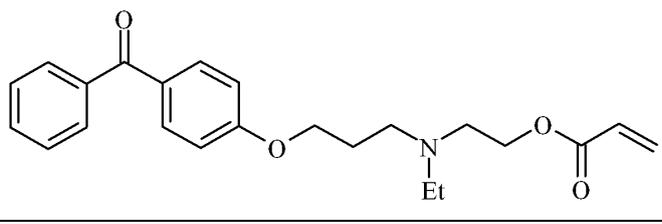
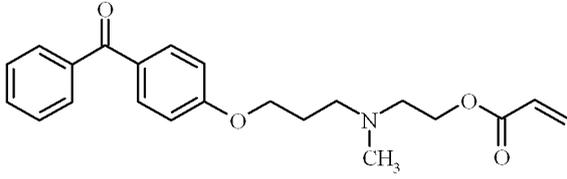
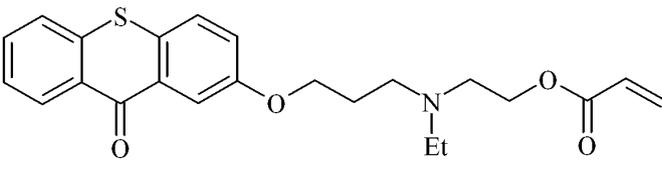
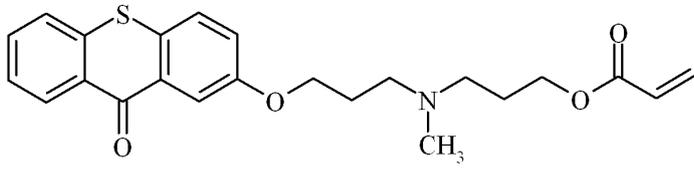
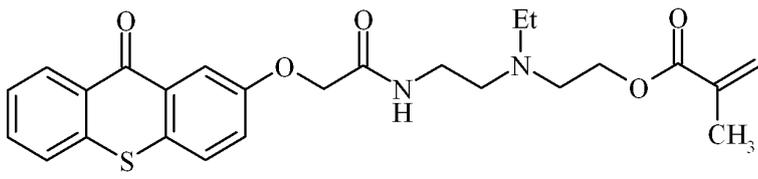
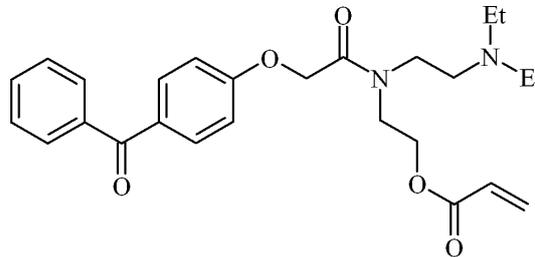
20 En una realización preferida, el grupo de enlace divalente L se representa por el grupo -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, en el que n representa un número entero del rango de 3 a 6.

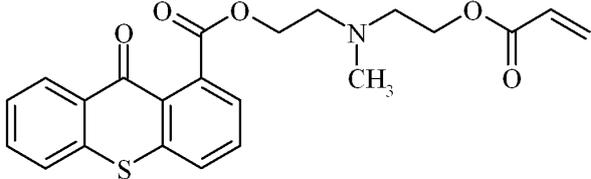
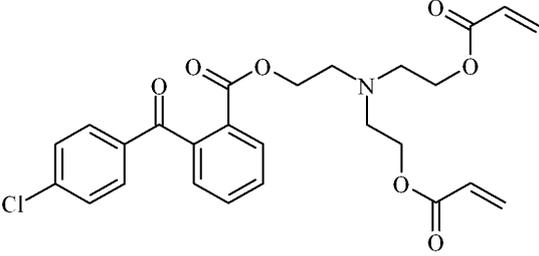
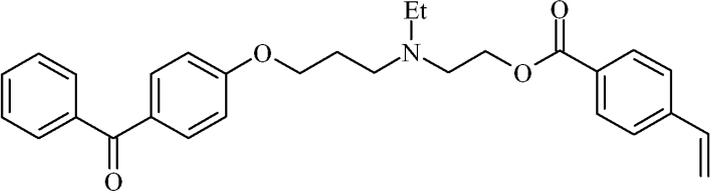
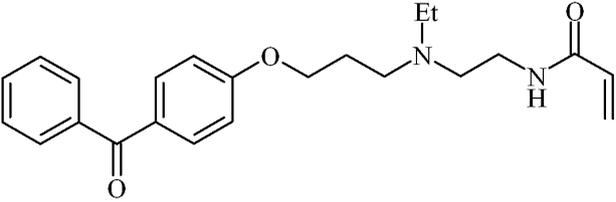
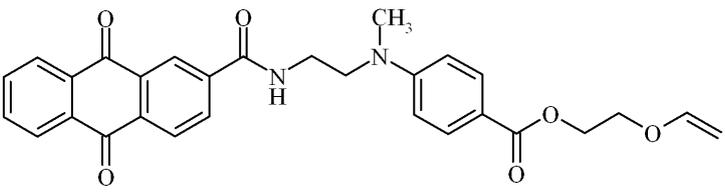
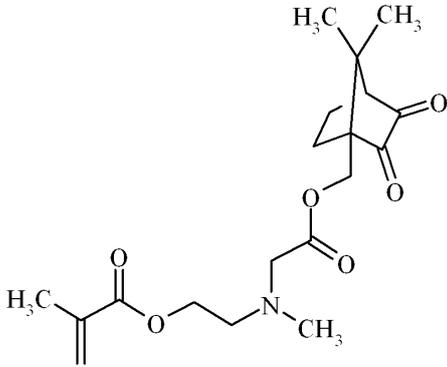
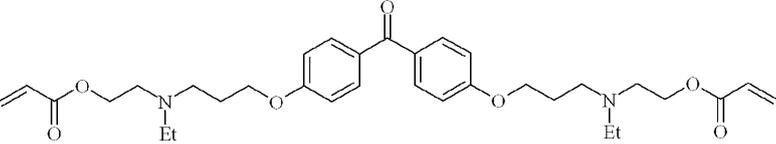
25 En el grupo de enlace divalente L puede haber presente un átomo de nitrógeno en una forma distinta de una amina, por ejemplo tal como un grupo amida. Esto se muestra a continuación en la Tabla 2 a través de los fotoiniciadores REF-8, INI-14, REF-15 y REF-20.

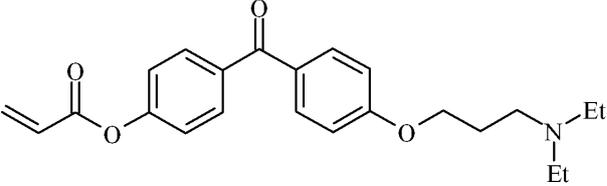
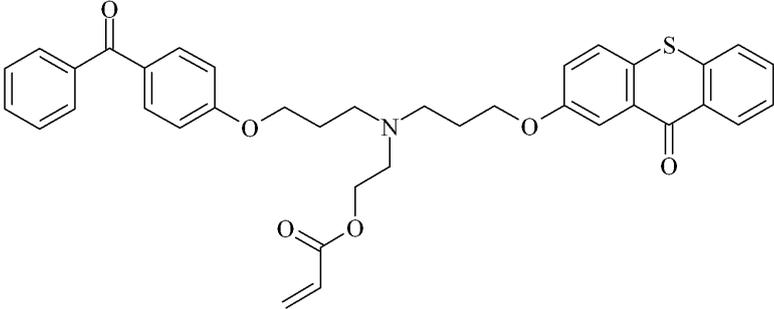
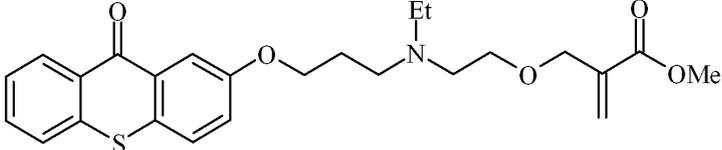
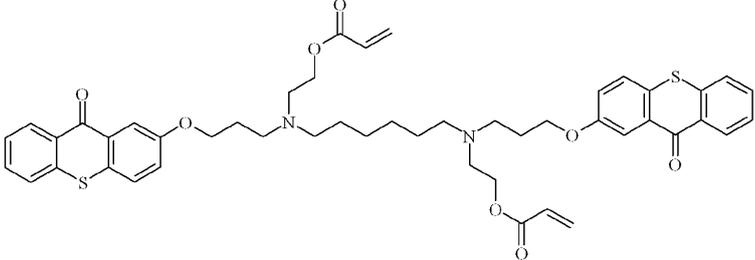
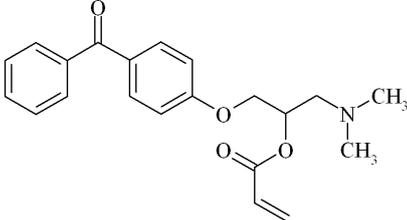
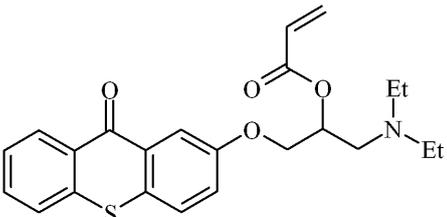
30 En la siguiente Tabla 2 se listan ejemplos preferidos de fotoiniciadores polimerizables del Tipo II según la presente invención, sin limitarse a los mismos. Estos están indicados por INI. REF indica los Ejemplos de Referencia que no son parte de la presente invención.

Tabla 2

	REF-1
	REF-2
	REF-3
	REF-4
	REF-5
	REF-6
	REF-7

	REF-8
	REF-9
	REF-10
	REF-11
	INI-12
	INI-13
	INI-14
	REF-15

	INI-16
	REF-17
	REF-18
	REF-19
	REF-20
	REF-21
	REF-22

	REF-23
	INI-24
	INI-25
	REF-26
	REF-27
	INI-28

Líquidos y tintas curables por radiación

5 Los líquidos y tintas curables por radiación se curan preferiblemente con radiación UV y son preferiblemente líquidos o tintas de inyección curables por radiación. Los líquidos y tintas curables por radiación también pueden utilizarse ventajosamente en la impresión offset, la impresión serigráfica, la impresión flexográfica u otras técnicas de impresión o recubrimiento.

Los líquidos y tintas curables por radiación son preferiblemente líquidos no acuosos o tintas no acuosas. El término "no

acuoso" hace referencia a un vehículo líquido que no debe contener agua. Sin embargo, algunas veces puede presentarse una pequeña cantidad de agua, generalmente inferior al 5% en peso en relación con el peso total del líquido o de la tinta. Esta agua no se añade intencionadamente, sino que entra en la formulación a través de otros componentes en forma de contaminación, como por ejemplo disolventes orgánicos polares. Las cantidades de agua superiores al 5% en peso tienden a hacer que los líquidos y las tintas no acuosas sean inestables, por lo que el contenido de agua es preferiblemente inferior al 1% en peso en relación con el peso total del líquido o de la tinta curable por radiación y lo más preferiblemente no hay contenido de agua alguno.

Preferiblemente, los líquidos y tintas curables por radiación no contienen un componente evaporable, como un disolvente orgánico. Sin embargo, en ocasiones puede resultar ventajoso incorporar una cantidad pequeña de un disolvente orgánico para mejorar la adhesión a la superficie de un sustrato tras el curado por UV. En este caso, la cantidad de disolvente añadida puede encontrarse en cualquier rango que no ocasione problemas de resistencia al disolvente y a 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 del líquido o de la tinta de inyección curable.

Preferiblemente, los líquidos y tintas curables por radiación son parte de un conjunto de tintas, más preferiblemente un conjunto de tintas de inyección, que comprende al menos una tinta que contiene uno o más colorantes, preferiblemente uno o más pigmentos de color. El conjunto de tintas curables comprende al menos una tinta amarilla curable (Y), al menos una tinta cian curable (C) y al menos una tinta magenta curable (M) y preferiblemente también al menos una tinta negra curable (K). Además, el conjunto de tintas CMYK curables puede ampliarse con tintas adicionales como tinta roja, verde, azul y/o naranja para aumentar adicionalmente la gama de colores (gamut). Asimismo, el conjunto de tintas CMYK 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 granularidad.

La tinta curable por radiación pigmentada contiene preferiblemente un dispersante, más preferiblemente un dispersante polimérico, para dispersar el pigmento. La tinta curable pigmentada puede contener un sinergista de dispersión para mejorar la calidad de la dispersión y la estabilidad de la tinta. Preferiblemente, al menos la tinta 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 del líquido y de la tinta curable es preferiblemente inferior a 100 mPa.s a 30°C y a una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup>. La viscosidad de las tintas de inyección y líquidos curables por radiación 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<sup>-1</sup> y una temperatura de eyección de entre 10 y 70°C.

Preferiblemente, la tensión superficial del líquido y de la tinta curable se encuentra en el rango de alrededor de 20 mN/m a alrededor de 70 mN/m a una temperatura de 25°C, más preferiblemente en el rango de alrededor de 22 mN/m a alrededor de 40 mN/m a una temperatura de 25°C.

El líquido o la tinta curable puede contener además al menos un inhibidor.

El líquido o la tinta curable puede contener además al menos un agente tensioactivo.

#### 45 Monómeros y oligómeros

Los compuestos polimerizables usados en los líquidos y tintas curables por radiación, especialmente para aplicaciones de envasado de alimentos, son preferiblemente compuestos purificados sin impurezas, o con una cantidad mínima de ellas, y más particularmente sin impurezas tóxicas o carcinogénicas. Las impurezas suelen ser compuestos derivados generados durante la síntesis del compuesto polimerizable. En ocasiones, sin embargo, pueden añadirse deliberadamente determinados compuestos a compuestos polimerizables puros en cantidades inocuas, como por ejemplo inhibidores o estabilizadores de polimerización.

Cualquier monómero u oligómero polimerizable por radicales libres puede usarse como compuesto polimerizable. También puede emplearse una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad, y puede utilizarse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros mono-, di- o trifuncionales y de una funcionalidad superior. La viscosidad de los líquidos y tintas curables por radiación puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros.

Monómeros y oligómeros particularmente preferidos son acrilatos monofuncionales y polifuncionales, 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-hidroxitobutilo, 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-hidroxi-3-fenoxipropilo, acrilato de éter vinílico, epoxi(met)acrilato de éter

vinílico, ácido 2-acriiloiloxietilsuccínico, ácido 2-acriloxietilftálico, ácido 2-acriloxietil-2-hidroxi-etil-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 dimetiloltricitodecano, 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 dimetiloltricitodecano alcoxlado 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 isoctilo, acrilato de octildecilo, acrilato de fenol alcoxlado, acrilato de tridecilo y acrilato de ciclohexanona dimetanol alcoxlado.

Otros acrilatos difuncionales adecuados incluyen diacrilato de ciclohexanona dimetanol alcoxlado, diacrilato de hexanodiol alcoxlado, 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 y dimetacrilato de polietilenglicol debido a su velocidad de curado relativamente alta y adhesión mayor a una superficie receptora de tinta.

Además, las tintas de inyección pueden contener también oligómeros polimerizables. Ejemplos de estos oligómeros polimerizables 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,  $\beta$ -metilestireno, *p*-metil- $\beta$ -metilestireno,  $\alpha$ -metilestireno y *p*-metoxi- $\beta$ -metilestireno.

Ejemplos adecuados de compuestos de vinilnaftaleno son 1-vinilnaftaleno,  $\alpha$ -metil-1-vinilnaftaleno,  $\beta$ -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.

Ejemplos de éteres vinílicos que tienen al menos un grupo de éter vinílico incluyen etil vinil éter, *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,  $\alpha$ -metilfenil vinil éter,  $\beta$ -metilisobutil vinil éter y  $\beta$ -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-(viniloxi)butil]adipato, bis[4-(viniloxi)butil]succinato, 4-(viniloxi metil)ciclohexilmetil benzoato, bis[4-(viniloxi)butil]isofalato, bis[4-(viniloximetil) ciclohexil]metil]glutarato, tris[4-(viniloxi)butil]trimelitato, esteatita de 4-(viniloxi)butilo, bis[4-(viniloxi)butil]hexanodiol-biscarbamato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]terefalato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]isofalato, bis[4-(viniloxi)butil](4-metil-1,3-fenileno)-biscarbamato, bis[4-(viniloxi)butil](metilendi-4,1-fenileno)biscarbamato y 3-amino-1-propanol vinil éter.

Una clase preferida de monómeros y oligómeros son los acrilatos de éter vinílico tales como los descritos en el documento US 6310115 (AGFA), incorporado al presente documento como referencia. Los compuestos particularmente preferidos son (met)acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo y lo más preferiblemente, el compuesto es acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo.

Inhibidores

5 Los líquidos y tintas curables por radiación 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, pirogalol y 2,6-di-terc.butil-4-metilfenol.

10 Los inhibidores comerciales adecuados son, por ejemplo, Sumilizer™ GA-80, Sumilizer™ GM y Sumilizer™ GS, fabricados por Sumitomo Chemical Co. Ltd., Genorad™ 16, Genorad™ 18 y Genorad™ 20 de Rahn AG; Irgastab™ UV10 y Irgastab™ UV22, Tinuvin™ 460 y CGS20 de Ciba Specialty Chemicals, el rango Floorstab™ UV (UV-1, UV-2, UV-5 y UV-8) de Kromachem Ltd, el rango Additol™ S (S100, S110, S120 y S130) de Cytec Surface Specialties.

El inhibidor es preferiblemente un inhibidor polimerizable.

15 Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización puede reducir la velocidad de 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 5% en peso con respecto al peso total del líquido o de la tinta, más preferiblemente inferior al 3% en peso con respecto al peso total del líquido o de la tinta.

Tensioactivos

25 Los líquidos y tintas curables por radiación pueden contener 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 del líquido o de la tinta curable por radiación y, particularmente, en una cantidad total inferior al 10% en peso con respecto al peso total del líquido o de la tinta curable por radiación.

30 Entre los tensioactivos adecuados se incluyen tensioactivos fluorados, sales de ácidos grasos, ésteres de sales de un alcohol superior, sales de sulfonato de alquilbenceno, sales de ésteres de sulfosuccinato y sales de ésteres de fosfato de un alcohol superior (por ejemplo, dodecilbenceno sulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico), aductos de óxido de etileno de un alcohol superior, aductos de óxido de etileno de un alquilfenol, aductos de óxido de etileno de un éster de ácido graso de alcohol polihídrico, aductos de acetilenglicol y de óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, nonilfenil éter de polioxietileno y SURFYNOL™ 104, 104H, 440, 465 y TG, disponible en AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

35 Para líquidos curables por radiación no acuosos y tintas curables por radiación no acuosas se seleccionan los tensioactivos preferidos entre tensioactivos de flúor (tales como hidrocarburos fluorados) y tensioactivos de silicona. Las siliconas son típicamente siloxanos y pueden ser alcoxiladas, modificadas con poliéter, hidroxí funcionales modificadas con poliéter, modificadas con amina, modificadas con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de los mismos. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo polidimetilsiloxanos.

40 En los líquidos y tintas curables por radiación puede utilizarse como tensioactivo un compuesto fluorado o un compuesto de silicona, sin embargo, se preferiría un tensioactivo reticulable. Por lo tanto, se prefiere el uso de un monómero copolimerizable que tenga efectos tensioactivos, por ejemplo, copolímeros de poli(acrilato), acrilatos modificados con silicona, metacrilatos modificados con silicona, siloxanos acrilados, siloxanos modificados con acrílico modificados con poliéter, acrilatos fluorados y metacrilatos fluorados. Estos acrilatos pueden ser (met)acrilatos monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y de una funcionalidad aún superior.

45 Los tensioactivos se conocen para su uso en los líquidos y tintas curables por radiación para reducir la tensión superficial del líquido o de la tinta y para reducir el ángulo de contacto sobre el sustrato, es decir, para mejorar la humectación del sustrato por la tinta. Por otro lado, el fluido debe cumplir con un criterio de rendimiento riguroso para expulsarse adecuadamente con precisión y fiabilidad elevadas y durante un periodo de tiempo extendido. Para conseguir la humectación del sustrato por la tinta y un rendimiento de expulsión elevado, típicamente, la tensión superficial de la tinta se reduce por la adición de uno o más tensioactivos. En el caso de tintas de inyección curables, sin embargo, la tensión superficial de la tinta de inyección no se determina sólo por la cantidad y el tipo del tensioactivo, sino también por los compuestos polimerizables, los dispersantes poliméricos y otros aditivos en la composición de tinta.

50 Dependiendo de la aplicación puede usarse un tensioactivo con una tensión superficial dinámica alta, baja o intermedia. Se sabe en general que los tensioactivos de silicona tienen bajas tensiones superficiales dinámicas, mientras que se conocen tensioactivos fluorados que tienen mayores tensiones superficiales dinámicas.

60 Los tensioactivos fluorados disponibles en el mercado útiles son, por ejemplo, la gama Zonyl™ de tensioactivos fluorados de DUPONT y la gama Fluorad™ de tensioactivos fluorados de 3M.

65 Los tensioactivos de silicona a menudo se prefieren, especialmente los tensioactivos de silicona reactivos, que pueden polimerizarse junto con los compuestos polimerizables durante la etapa de curado.

Los tensioactivos de silicona disponibles en el mercado útiles son a menudo tensioactivos de polisiloxano, especialmente polisiloxanos modificados con poliéter, preferiblemente con una o más funciones acrilato para hacerse polimerizables.

5 Los ejemplos de tensioactivos de silicona comerciales son aquellos suministrados por BYK CHEMIE GMBH (incluyendo Byk™-302, 307, 310, 331, 333, 341, 345, 346, 347, 348, UV3500, UV3510 y UV3530), aquellos suministrados por TEGO CHEMIE SERVICE (incluyendo Tego Rad™ 2100, 2200N, 2250, 2300, 2500, 2600 y 2700), Ebecril™ 350, un diacrilato de polisiloxano, y Ebecril™ 1360, un hexaacrilato de polisiloxano de CYTEC INDUSTRIES BV, y la serie Efka™-3000 (incluyendo Efka™ 3232 y Efka™3883) de EFKA CHEMICALS B.V.

10

### Colorantes

Los colorantes usados en las tintas curables por radiación pueden ser tintes, pigmentos o una combinación de ambos. Pueden emplearse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos. El colorante es preferiblemente un pigmento o un tinte polimérico, más preferiblemente un pigmento.

15

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 escogerse entre los descritos por HERBST, Willy, *et al.*, Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications, 3ª edición, Wiley - VCH, 2004, ISBN 3527305769.

20

Pigmentos preferidos particulares 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.
- 25 • 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.
- C.I. Pigment Violet 1, 2, 19, 23, 32, 37 y 39.
- C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 56, 61 y y pigmentos de ftalocianina de aluminio (puenteada).
- C.I. Pigment Orange 5, 13, 16, 34, 40, 43, 59, 66, 67, 69, 71 y 73.
- 30 • C.I. Pigment Green 7 y 36.
- C.I. Pigment Brown 6 y 7.

Entre los pigmentos adecuados se incluyen cristales mixtos de los pigmentos particulares preferidos mencionados anteriormente. Los cristales mixtos se denominan también soluciones sólidas. Por ejemplo, en ciertas condiciones, diferentes quinacridonas se mezclan entre sí para formar soluciones sólidas, que son bastante distintas tanto de las mezclas físicas de los compuestos como de los propios compuestos. En una solución sólida, las moléculas de los componentes entran normalmente, aunque no siempre, en la misma red cristalina que uno de los componentes. El patrón de difracción por rayos x del sólido cristalino resultante es característico de ese sólido y puede diferenciarse claramente del patrón de una mezcla física de los mismos componentes en la misma proporción. En dichas mezclas físicas, es posible distinguir el patrón de rayos x de cada uno de los componentes, y la desaparición de muchas de sus líneas es uno de los criterios de la formación de soluciones sólidas. Un ejemplo disponible en el mercado es Cinquasia™ Magenta RT-355-D, de Ciba Specialty Chemicals.

El negro de humo se prefiere como pigmento negro. Entre los pigmentos negros adecuados se 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. Algunos ejemplos adicionales de pigmentos adecuados se describen en el documento US 5389133 (XEROX).

50 También es posible preparar mezclas de pigmentos. Por ejemplo, en determinadas aplicaciones, 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 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.

55

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.

60

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

65

de eyección. También es recomendable utilizar partículas pequeñas para maximizar la intensidad de color y ralentizar la sedimentación.

5 El tamaño medio en número de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 y 1  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de entre 0,070 y 0,300  $\mu\text{m}$  y particularmente preferiblemente de entre 0,080 y 0,200  $\mu\text{m}$ . Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento no supera los 0,150  $\mu\text{m}$ . Un tamaño de partícula medio inferior a 0,050  $\mu\text{m}$  es menos deseable a causa de la disminución de la solidez a la luz, aunque 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.

10 El tamaño de partícula medio en número de las partículas de pigmento se determina mejor con un Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta se diluye, por ejemplo, con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los ajustes de medición del BI90plus son: 5 ensayos a 23°C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

15 En el caso de una tinta curable blanca, se utiliza preferiblemente un pigmento con un índice de refracción superior a 1,60, preferiblemente superior a 2,00, más preferiblemente superior a 2,50 y lo más preferiblemente superior a 2,60. Los pigmentos blancos pueden emplearse individualmente o en combinación.

20 Preferiblemente se usa dióxido de titanio para el pigmento con un índice de refracción mayor de 1,60. El óxido de titanio se da en las formas cristalinas del tipo anatasa, del tipo rutilo y del tipo brookita. El tipo anatasa tiene una densidad relativamente baja y se muele fácilmente en partículas finas, mientras que el tipo rutilo tiene un índice de refracción relativamente alto y muestra una capacidad de recubrimiento alta. Cualquiera de estos se puede usar en esta invención. Se prefiere hacer el uso más posible de las características y hacer selecciones de acuerdo con el uso de las mismas. El uso del tipo anatasa que tiene una densidad baja y un tamaño de partícula pequeño pueden conseguir una estabilidad de dispersión, estabilidad de almacenamiento de la tinta y eyección superiores. Pueden usarse al menos dos formas cristalinas diferentes en combinación. El uso combinado del tipo anatasa y el tipo rutilo, que presenta un alto poder de coloración, puede reducir la cantidad total de óxido de titanio, conduciendo a una estabilidad durante el almacenamiento y un rendimiento de eyección de la tinta mejorados.

30 Para el tratamiento superficial del óxido de titanio, se aplica un tratamiento acuoso o un tratamiento en fase gas, y normalmente se emplea un agente de tratamiento de alúmina-sílice. Pueden emplearse óxido de titanio sin tratar, o tratado con alúmina o tratado con sílice.

35 El diámetro medio en número de partícula del óxido de titanio u otros pigmentos blancos es preferiblemente de entre 50 y 500 nm, más preferiblemente de entre 150 y 400 nm y lo más preferiblemente de entre 200 y 350 nm. No es posible obtener una potencia de cobertura suficiente cuando el diámetro medio es inferior a 50 nm, y la capacidad de almacenamiento y la idoneidad de eyección de la tinta tienden a degradarse cuando el diámetro medio supera los 500 nm. La determinación del diámetro de partícula medio en número se realiza más adecuadamente mediante espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm utilizando un láser de HeNe de 4 mW en una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. Se utilizó el analizador de tamaño de partícula adecuado Malvern™ nano-S, disponible a través de Goffin-Meyvis. Para preparar una muestra puede, por ejemplo, añadirse una gota de tinta a una cubeta con un contenido de 1,5 ml de acetato de etilo y mezclar hasta obtener un producto homogéneo. El tamaño de partícula medido es el valor medio de 3 mediciones consecutivas, consistente en 6 ensayos de 20 segundos.

45 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.

50 El pigmento se usa preferiblemente en una dispersión de pigmento usada para preparar tintas 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, 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

60 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:

- 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),
- 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
- formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.

En la sección "Dispersantes poliméricos" del documento EP 1790696 A (AGFA), incorporado al presente documento como referencia específica, se muestra una lista de dispersantes poliméricos adecuados.

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 promedio en número Mn de entre 500 y 30.000, más preferiblemente de entre 1.500 y 10.000.

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular promedio 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 DISPERBYK™, disponibles a través de BYK CHEMIE GMBH,
- dispersantes SOLSPERSE™, disponibles a través de NOVEON,
- dispersantes TEGO™ DISPERS™, de DEGUSSA,
- dispersantes EDAPLAN™, de MÜNZING CHEMIE,
- dispersantes ETHACRYL™, de LYONDELL,
- dispersantes GANEX™ de ISP,
- dispersantes DISPEX™ y EFKA™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC,
- dispersantes DISPONER™, de DEUCHEM, y
- dispersantes JONCRYL™, de JOHNSON POLYMER.

Entre los dispersantes poliméricos particularmente preferidos se incluyen los dispersantes Solsperse™, de NOVEON, los dispersantes Efsa™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC, y los dispersantes Disperbyk™, de BYK CHEMIE GMBH.

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

El dispersante polimérico se usa, preferiblemente, en una cantidad del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200% en peso con respecto al peso del pigmento.

#### Preparación de tintas 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 caso de tintas curables por radiación, en la medida de lo posible bajo condiciones de iluminación en las que la radiación actínica quede sustancialmente excluida.

5 La tinta puede contener más de un pigmento y la tinta 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.

10 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.

15 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.

20 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.

25 En general, es deseable preparar las tintas 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 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.

#### Métodos de impresión por inyección de tinta

35 El método de impresión por inyección de tinta según la presente invención comprende los pasos de:

- a) proporcionar una composición curable por radiación según la presente invención, y
- b) curar al menos parcialmente la composición curable por radiación.

40 En una realización preferida del método de impresión por inyección de tinta según la presente invención, la composición curable por radiación se aplica a un sustrato por impresión por inyección de tinta o por impresión flexográfica. Por ejemplo, la composición curable por radiación se aplica como una imprimación sobre un sustrato por impresión flexográfica y se cura al menos parcialmente, y luego se imprime una tinta de inyección a base de disolvente o una tinta de inyección curable por radiación sobre la imprimación curada al menos parcialmente.

45 En una realización del método de impresión por inyección de tinta, la capa aplicada es una imprimación blanca, que preferiblemente contiene un pigmento de dióxido de titanio. Las imprimaciones blancas pueden usarse ventajosamente, por ejemplo, sobre sustratos transparentes para potenciar el contraste y la intensidad de las tintas a color. Las tintas curables blancas se usan entonces para la denominada "impresión superficial" (surface printing) o "impresión dorsal" (backing printing) para formar una imagen de reflexión sobre un sustrato transparente. En la impresión superficial, se forma un fondo blanco sobre un sustrato transparente usando una tinta blanca y después se imprime, sobre el mismo, una imagen a color, donde después se visualiza la imagen final formada desde la cara impresa. En la denominada impresión dorsal, una imagen a color se forma sobre un sustrato transparente usando tintas a color y después se aplica una tinta blanca sobre las tintas a color, y la imagen formada final se observa a través del sustrato transparente. En una realización preferida, una tinta de inyección de color se eyecta sobre una tinta de inyección blanca parcialmente curada.

50 Si la tinta blanca sólo está parcialmente curada, se observa una humectabilidad mejorada de la tinta de color sobre la capa de tinta blanca. El curado parcial inmoviliza la tinta sobre la superficie del sustrato. Un ensayo rápido para verificar que la tinta de inyección blanca está parcialmente curada puede realizarse frotando con el dedo o con una tela a través de la superficie impresa, con lo que se observa si la tinta se corre o emborriona sobre la superficie.

60 En otra realización del método de impresión por inyección de tinta, la capa aplicada es una capa incolora. Esta capa puede estar presente como una imprimación, por ejemplo para mejorar la adhesión de la imagen, o como una capa más externa, por ejemplo para mejorar la brillantez de la imagen.

65 Las capas mencionadas anteriormente se aplican preferiblemente mediante una técnica de impresión seleccionada entre el grupo que consiste en impresión por inyección de tinta, impresión flexográfica, impresión por transferencia e impresión serigráfica.

Como alternativa, las capas mencionadas anteriormente se aplican mediante una técnica de recubrimiento seleccionada entre el grupo que consiste en 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.

5

Medios de impresión por inyección de tinta

Los líquidos y tintas curables según la presente invención pueden eyectarse mediante uno o más cabezales de impresión, eyectando pequeñas gotas de tinta de una manera controlada a través de boquillas sobre una superficie receptora de tinta, que se está moviendo con respecto al cabezal o a los cabezales de impresión..

10

Un cabezal de impresión preferido para el sistema de impresión por inyección de tinta es un cabezal piezoeléctrico. La impresión por inyección de tinta piezoeléctrica se basa en el movimiento de un transductor cerámico piezoeléctrico al aplicarle tensión. Al aplicar tensión, la forma del transductor cerámico piezoeléctrico del cabezal de impresión cambia y forma una cavidad que posteriormente se rellena con tinta. Cuando la tensión vuelve a desconectarse, la cerámica se expande y recupera su forma original eyectando una gota de tinta desde el cabezal de impresión. No obstante, el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención no se limita a la impresión por inyección de tinta piezoeléctrica. Pueden emplearse otros cabezales de impresión por inyección de tinta de otra naturaleza, como los cabezales de tipo continuo y los cabezales térmicos, electrostáticos y acústicos de tipo gota a demanda.

15

20

A velocidades de impresión altas, las tintas deben eyectarse directamente desde los cabezales de impresión, lo cual impone una serie de requisitos sobre las propiedades físicas de la tinta, como por ejemplo una viscosidad baja a la temperatura de eyección —que puede ser de entre 25°C y 110°C—, una energía superficial que permita que la boquilla del cabezal de impresión forme las pequeñas gotas necesarias, una tinta homogénea capaz de convertirse rápidamente en una zona de impresión seca...

25

El cabezal de impresión por inyección de tinta normalmente se desplaza hacia atrás y hacia delante en una dirección transversal, a través de la superficie receptora de tinta en movimiento. A menudo, el cabezal de impresión por inyección de tinta no imprime en su camino hacia atrás. Se prefiere la impresión bidireccional para obtener una capacidad de producción por área alta. Otro método de impresión preferido es mediante un “proceso de impresión de pasada única”, que pueden realizarse usando cabezales de impresión por inyección de tinta de ancho de página o múltiples cabezales de impresión por inyección de tinta, escalonados, que cubren toda la anchura de la superficie receptora de tinta. En un proceso de impresión de pasada única, los cabezales de impresión por inyección de tinta normalmente permanecen estacionarios y la superficie receptora de tinta se transporta bajo los cabezales de impresión por inyección de tinta.

30

35

Medios de curado

Los líquidos y tintas curables según la presente invención pueden curarse exponiéndolas a radiación actínica, preferiblemente radiación ultravioleta.

40

El medio de curado puede disponerse junto al cabezal de impresión de la impresora de inyección de tinta de forma que se desplace con él y el líquido curable se exponga a la radiación de curado justo después de haber sido eyectada por chorro.

45

En esta configuración puede resultar complicado disponer una fuente de radiación lo suficientemente pequeña que esté conectada al cabezal de impresión y sea capaz de desplazarse con él. Por tanto, puede utilizarse una fuente de radiación fija, es decir, una fuente de radiación UV de curado conectada a la fuente de radiación a través de un medio conductor de radiación flexible, como un haz de cable de fibra óptica o un tubo flexible con reflexión interna.

50

Como alternativa, la radiación actínica puede suministrarse desde una fuente fija al cabezal de radiación, mediante una disposición de espejos, incluyendo un espejo sobre el cabezal de radiación.

La fuente de radiación dispuesta para que no se mueva con el cabezal de impresión, puede ser también una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente a través de la superficie receptora de tinta a curar y adyacente a la trayectoria transversal del cabezal de impresión de manera que las filas posteriores de imágenes formadas por el cabezal de impresión se hacen pasar, paso a paso o continuamente, por debajo de dicha fuente de radiación.

55

Cualquier fuente de luz ultravioleta, siempre y cuando que parte de la luz emitida puede absorberse por el fotoiniciador o sistema fotoiniciador, puede emplearse como una fuente de radiación, tal como una lámpara de mercurio de alta o baja presión, un tubo catódico frío, una luz negra, un LED ultravioleta, un láser ultravioleta y una luz intermitente. De estos, la fuente preferida es una que presente una contribución UV de una longitud de onda relativamente larga que tenga una longitud de onda dominante de 300-400 nm. Específicamente, se prefiere una fuente de luz UV-A debido a la dispersión de luz reducida de la misma, dando como resultado un curado interior más eficaz.

60

La radiación UV suele clasificarse como UV-A, UV-B, y UV-C en virtud de los siguientes parámetros:

65

- UV-A: de 400 nm a 320 nm
- UV-B: de 320 nm a 290 nm
- UV-C: de 290 nm a 100 nm.

5 Asimismo, es posible curar la imagen utilizando, consecutivamente o simultáneamente, dos fuentes de luz con longitudes de onda o iluminancias diferentes. Por ejemplo, puede seleccionarse una primera fuente UV rica en UV-C que se encuentre, particularmente, en el rango de 260 nm a 200 nm. La segunda fuente UV puede ser rica en UV-A, como por ejemplo una lámpara dopada con galio o una lámpara distinta cuya luz sea rica en UV-A y UV-B. La utilización de dos fuentes UV puede resultar ventajosa al ofrecer, por ejemplo, una alta velocidad de curado y un alto grado de curado.

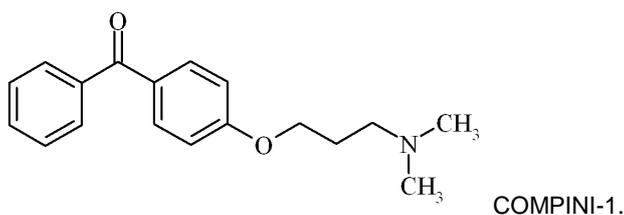
10 Para facilitar el curado, la impresora de inyección de tinta a menudo incluye una o más unidades de reducción de oxígeno. Las unidades de reducción de oxígeno colocan una manta de nitrógeno u otro gas relativamente inerte (por ejemplo, CO<sub>2</sub>) con una posición ajustable y una concentración de gas inerte variable para reducir la concentración de oxígeno en el entorno de curado. Los niveles de oxígeno residual suelen mantenerse en niveles bajos de hasta 200 ppm, aunque generalmente permanecen en un rango de entre 200 ppm y 1200 ppm.

### EJEMPLOS

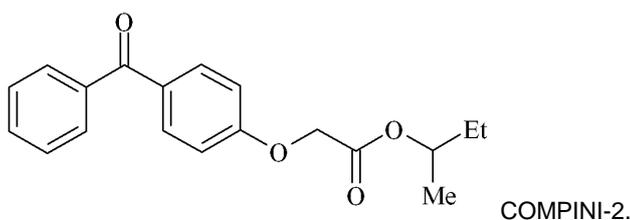
#### 20 Materiales

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.

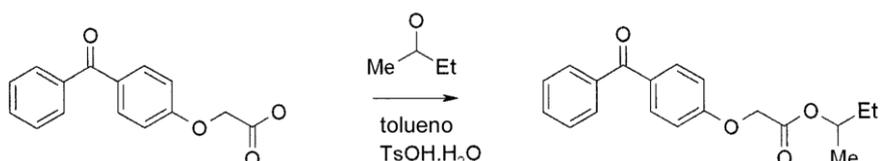
25 DPGDA es diacrilato de dipropilenglicol de SARTOMER.  
 VEEA es acrilato de 2-(viniletoxi)etilo, un monómero difuncional disponible en NIPPON SHOKUBAI, Japón.  
 TMPTA es triacrilato de trimetilolpropano, disponible bajo la marca comercial Sartomer™ SR351 en SARTOMER.  
 M600 es hexaacrilato de dipentaeritritol y una abreviatura para Miramer™ M600, disponible en RAHN AG.  
 30 2-hidroxtioxanten-9-ona se preparó según el ejemplo 1 del documento GB 2108487 (SERICOL).  
 Éster etílico del ácido 4-(piperazin-1-il)-benzoico fue facilitado por Chess Fine Organics.  
 Irgacure™ 127 es 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-benzil]-fenil}-2-metilpropan-1-ona, un fotoiniciador disponible en CIBA SPECIALTY CHEMICALS.  
 35 COMPINI-1 es un iniciador comparativo que se preparó según Top et al., Journal of Organometallic Chemistry 643-644, 350-356 (2002).



40 COMPINI-2 es un iniciador comparativo representado por la siguiente Fórmula:



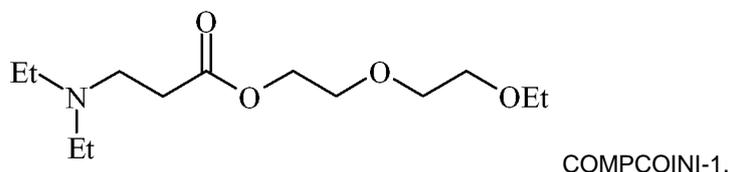
COMPINI-2 se sintetizó como sigue:



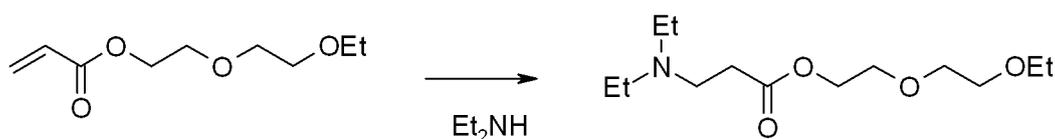
45

El ácido (4-benzoilfenoxi)-acético se preparó según Chen et al., *Macromolecular Chemistry and Physics* (2007), 208(15), 1694-1706. Se disolvieron 25,6 g (0,10 mol) de ácido (4-benzoilfenoxi)-acético en 100 ml de tolueno y 30 ml de acetamida de dimetilo. Se añadieron 14,8 g (0,20 mol) de sec.-butanol y 28 g (0,15 mol) de ácido p-toluensulfónico. La mezcla de reacción se calentó a reflujo con eliminación azeotrópica de agua. Se añadieron 250 ml de acetato de etilo y la mezcla se extrajo con 200 ml de 1 N NaOH. La fracción orgánica se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y el disolvente se eliminó a presión reducida. COMPINI-2 se aisló en forma de un compuesto cristalino blanco. Se aislaron 29,8 g (95%) de COMPINI-2.

COMPCOINI-1 es un coiniador comparativo representado por la siguiente Fórmula:



COMPCOINI-1 se sintetizó como sigue:



Se calentaron 7,53 g (40 mmol) de acrilato de 2-(2-etoxietoxi)-etilo a 50°C. A continuación se añadieron gota a gota 2,93 g (40 mmol) de dietilamina y la reacción se dejó continuar durante 4 horas a 50°C. Se añadió una cantidad adicional de 0,145 g (2 mmol) de dietilamina y la reacción se dejó continuar durante 3 horas más a 50°C. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. Un análisis GC reveló la conversión completa del acrilato. COMPCOINI-1 se usó sin purificación adicional.

TEGO™ Rad 2100 es un tensioactivo basado en acrilato de silicona-poliéter, disponible en DEGUSSA.

Tensioactivo A es una solución al 1% en peso de TEGO™ Rad 2100 en VEEA.

Special Black™ 550 es un pigmento de negros de humo con un valor BET de 110 m<sup>2</sup>/g, disponible en DEGUSSA.

Hostaperm™ Blue P-BFS es un pigmento cian (C.I. Pigment Blue 15:4), disponible en CLARIANT.

Cinquasia™ Magenta RT-355-D es un pigmento de quinacridona de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

PY150 es una abreviatura usada para Yellow Pigment E4GN-GT, un pigmento C.I. Pigment Yellow 150 de LANXESS.

Genorad™ 16 es un inhibidor de polimerización de RAHN AG.

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

PET100 es un sustrato de PET sin capa adhesiva de 100 µm con un lado posterior que tiene una capa antibloqueante con propiedades antiestáticas, disponible a través de AGFA-GEVAERT como P100C PLAIN/ABAS.

## Medición

### 1. Nivel de TDE

El nivel de TDE representa la cantidad de extraíbles volátiles calculada por desorción térmica. La cantidad de extraíbles volátiles se determina sobre recubrimientos totalmente curados por un método de desorción térmica directo, es decir, sin preparación de una muestra. El recubrimiento totalmente curado sobre un sustrato de PET100 que tenía una capa dorsal se analizó con un sistema Gerstel™ TDS2 ThermoDesorption de Gerstel GmbH & Co. KG con las siguientes condiciones de funcionamiento: se analizaron 1,54 cm<sup>2</sup> del recubrimiento curado durante 10 minutos a 150°C con evaluación por CG en línea de la intensidad máxima para los componentes desorbidos. El programa del horno se configuró a 40°C durante 30 segundos, seguido de un aumento de temperatura a una velocidad de 15°C/minuto hasta 300°C y manteniendo luego la muestra a 300°C durante 5 minutos. La columna cromatográfica era una columna Db1 de J&W (30 m x 0,32 mm, espesor de película 1 mm); el gas portador era He a un caudal de 2 ml/min. Los compuestos desorbidos quedaron atrapados en resina Tenax TA a -60°C.

El revestimiento dorsal en el sustrato de PET100 contenía compuestos volátiles, incluyendo NMP. La cantidad de NMP detectada se usó como patrón interno para calcular la cantidad de compuestos volátiles procedentes del recubrimiento curado, expresada en ppm (mg de compuesto extraíble por g de líquido curable). La cantidad de compuestos volátiles del recubrimiento curado se obtiene restando la cantidad de compuestos volátiles del sustrato PET100 de la cantidad total de compuestos volátiles del recubrimiento curado y del sustrato PET100. Esta cantidad depende en gran medida de la composición del líquido curable. La escala de evaluación usada en los ejemplos se indica en la Tabla 3.

Tabla 3

Cantidad total de componentes desorbidos del recubrimiento curado	Evaluación
> 5.000 ppm	mala
> 3.000 ppm	pobre
1.000-3.000 ppm	aceptable
< 1.000 ppm	bueno
< 500 ppm	muy buena

## 2. Grado de curado

5

El grado de curado se ensaya sobre un recubrimiento inmediatamente después del curado con luz UV. El recubrimiento curado se frota mediante un bastoncillo de algodón (Q-tip). Cuando la superficie no se daña, el recubrimiento está totalmente curado. Cuando algo del recubrimiento curado puede dañarse, el recubrimiento sólo está parcialmente curado. Cuando todo el recubrimiento curado se daña, el recubrimiento no está curado.

10

## 3. Velocidad de curado

La velocidad de curado se definió como el porcentaje de la potencia máxima de la lámpara que fue necesaria para curar las muestras. Cuanto menor sea la cifra, tanto mayor será la velocidad de curado. Se consideró que una muestra estaba totalmente curada cuando al rasarse con un bastoncillo de algodón no se causó ningún daño apreciable a simple vista.

15

Un porcentaje de más del 100% de la potencia máxima de la lámpara significa que hubo que reducir la velocidad de la cinta transportadora para obtener un curado completo de la muestra a la potencia máxima de la lámpara. Cuanto mayor fue el porcentaje, más tuvo que reducirse la velocidad de la cinta. Una velocidad de curado del 160% implica una velocidad de la cinta de 12,5 m/min. a la potencia máxima de la lámpara. Un porcentaje de entre el 150% y el 200% se considera al límite de uso práctico. Un porcentaje superior al 200% se considera fuera del rango de uso práctico, y no se miden porcentajes superiores

20

## 4. Viscosidad

25

La viscosidad de las formulaciones se midió con un viscosímetro Brookfield DV-II+ a una temperatura de 25°C a 3 rotaciones por minuto (RPM) usando un huso (*spindle*) CPE 40. Se consideró adecuada para la impresión por inyección de tinta una viscosidad inferior a 50 mPas.

## EJEMPLO 1

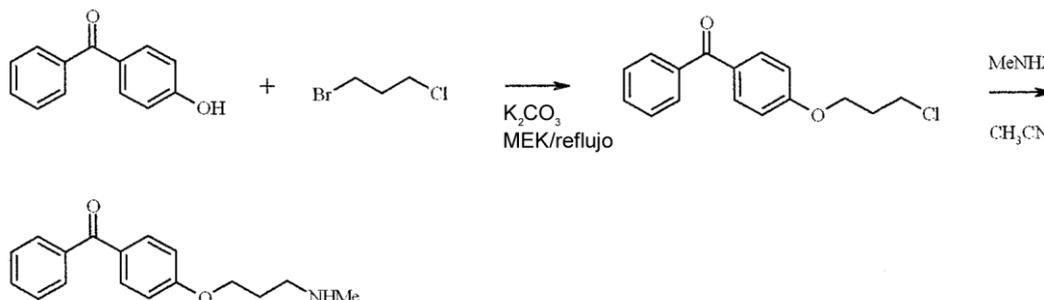
30

Este ejemplo ilustra la síntesis de varios fotoiniciadores polimerizables.

La síntesis de REF-1

35

Síntesis de 4-[(3-metilamino)-propoxi]-benzofenona:



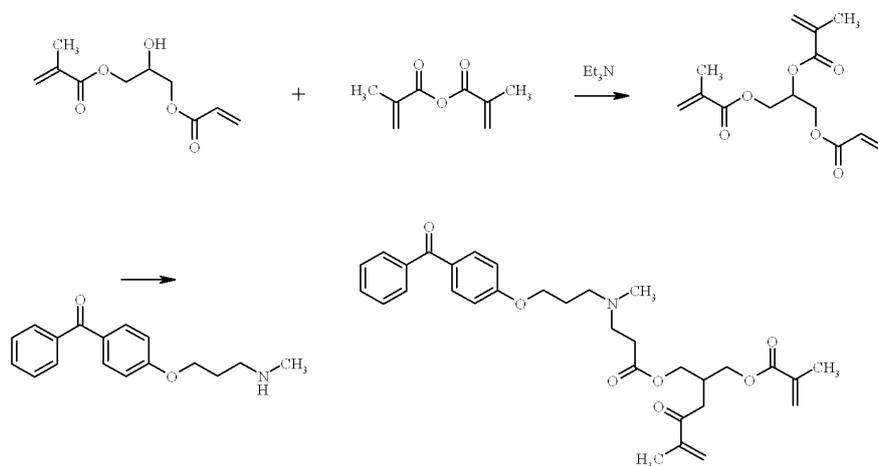
40

Se disolvieron 253,7 g (1,27 mol) de 4-hidroxibenzofenona en 2,56 l de 2-butanona. Se añadieron 884,5 g (6,3 mol) de carbonato potásico y 201,5 g (1,27 mol) de 1-bromo-3-cloropropano. La mezcla se calentó a reflujo durante 16 horas. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y las sales inorgánicas se eliminaron por filtración. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se trató con 250 ml de acetona y 600 ml de acetato de isopropilo. El residuo se

solidificó parcialmente. El disolvente se eliminó y el residuo se trató con 1,5 l de agua. A partir del medio se cristalizó la 4-(3-cloropropoxi)-benzofenona cruda, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 228 g de la 4-(3-cloropropoxi)-benzofenona cruda.

- 5 Se disolvieron 109,9 g (0,4 mol) de la 4-(3-cloropropoxi)-benzofenona en 550 ml de acetonitrilo. Se añadieron 310 g (4 mol) de una solución al 40% de metilamina en agua y la mezcla se calentó hasta 60°C durante 2 horas. El residuo sin disolver en la mezcla de reacción se eliminó por filtración y se añadieron adicionalmente 155 g (2 mol) de una solución al 40% de metilamina en agua. La reacción se dejó continuar durante 4 horas a 60°C. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se disolvió en 1 l de agua y el pH se ajustó a 1,4 usando una solución de 6N HCl. La mezcla se agitó durante 2 horas a 40°C y el producto precipitado se aisló por filtración. El residuo se trató con 500 ml de cloruro de metileno, se aisló por filtración y se secó. La sal del ácido clorhídrico se disolvió en 500 ml de agua y el pH se ajustó a 12 usando una solución de 10 N NaOH. La mezcla se extrajo con 500 ml de cloruro de metileno. La fracción orgánica se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo aceitoso cristalizó tras dejarse reposar. Se aislaron 60 g (56%) de 4-[(3-metilamino)-propoxi]-benzofenona.

#### Síntesis del fotoiniciador REF-1



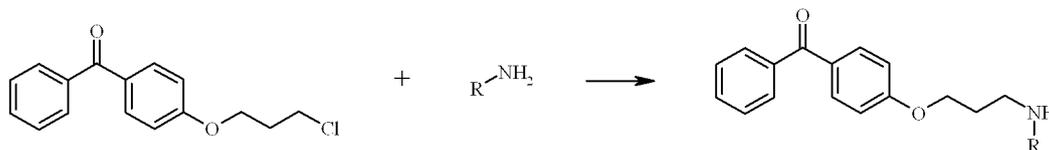
- 20 Se disolvieron 30 g (0,15 mol) de acrilato de 2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropilo, 1,83 g (15 mmol) de 4-dimetilaminopiridina y 1,5 g de BHT en 200 ml de acetona. Se añadieron 20,9 ml (0,15 mol) de trietilamina a temperatura ambiente. A continuación se añadieron gota a gota 34,6 g (0,23 mol) de anhídrido metacrílico durante 30 minutos y la reacción se dejó continuar a temperatura ambiente durante 1 hora. El disolvente se eliminó a presión reducida y se purificó acrilato de 2,3-dimetacrililoiloxipropilo por cromatografía en columna preparativa mediante una columna Prochrom LC 80 usando Kromasil Si 60A 10 mm como sílice y aplicando una elución por gradiente a partir de cloruro de metileno a cloruro de metileno/metanol (95/5) a una tasa de flujo de 150 ml/min. Se aislaron 21,3 g (50%) de acrilato de 2,3-dimetacrililoiloxipropilo.

- 30 Se disolvieron 2,5 g (9,2 mmol) de 4-[(3-metilamino)-propoxi]-benzofenona en 20 ml de acetonitrilo. Se añadieron 2,6 g (9,2 mmol) de acrilato de 2,3-dimetacrililoiloxipropilo y 0,2 g de BHT y la mezcla se calentó a reflujo. La reacción se dejó continuar durante 18 horas a reflujo. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y la 4-[(3-metilamino)-propoxi]-benzofenona residual sin disolver se eliminó por filtración. El disolvente se evaporó a presión reducida y el REF-1 obtenido se usó sin purificación adicional. La proporción molar del REF-1 en exceso al acrilato de 2,3-dimetacrililoiloxipropilo fue de 3:1; como determinada por análisis <sup>1</sup>H-NMR. REF-1 se usó sin purificación adicional.

#### La síntesis de REF-2 a REF-4:

Síntesis de 4-[(3-alkilamino)-propoxi]-benzofenonas:

40



R = Et

- 45 Se disolvieron 25 g (91 mmol) de 4-(3-cloropropoxi)-benzofenona en 300 ml de acetonitrilo. Se añadieron 82 g (1,26

mol) de una solución al 70% de etilamina en agua y la mezcla de reacción se calentó a 70°C. La reacción se dejó continuar durante 16 horas a 70°C. El disolvente se evaporó a presión reducida y el residuo se trató con 100 ml de agua. La mezcla se acidificó a pH =1 y los productos precipitados se aislaron por filtración. El producto precipitado se trató con una mezcla de 200 ml de acetato de etilo y 500 ml de agua. La fracción acuosa se aisló y el pH se ajustó a 12 usando una solución de 5 N NaOH. La mezcla se extrajo dos veces con 200 ml de acetato de etilo. La fracción orgánica se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y el disolvente se evaporó a presión reducida. Se aislaron 12,5 g de 4-[(3-etilamino)-propoxi]-benzofenona.

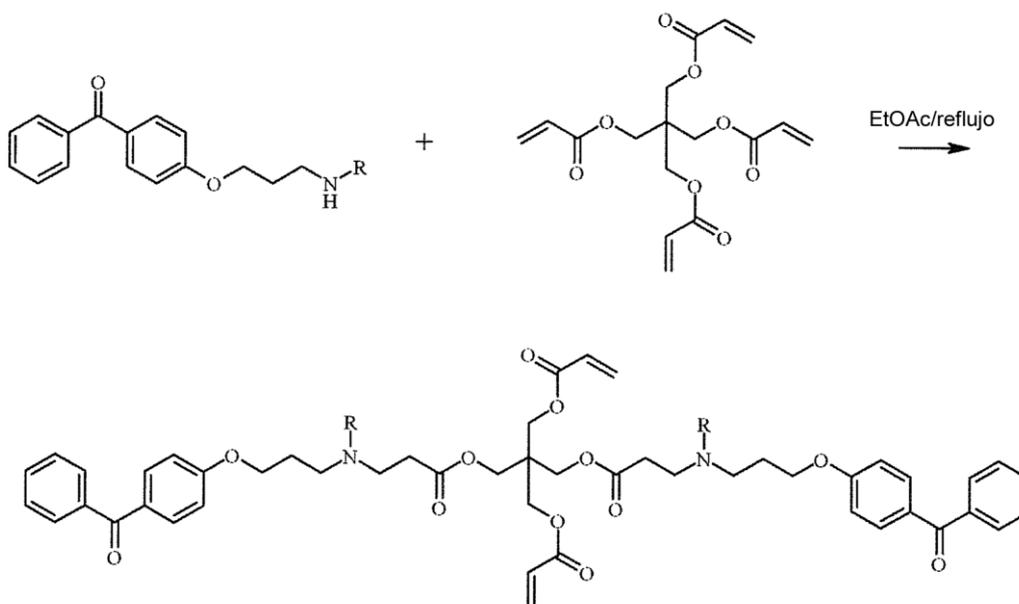
R = Bu

Se disolvieron 10 g (36 mmol) de 4-(3-cloropropoxi)-benzofenona en 100 ml de acetonitrilo. Se añadieron 26,3 g (0,36 mol) de n.-butilamina y la mezcla se calentó a 70°C durante 30 horas. El disolvente se evaporó a presión reducida y el residuo se trató con 500 ml de agua. El pH se ajustó a pH = 1. La mezcla se agitó durante 1 hora a 40°C. La mezcla se enfrió a 10°C y los compuestos precipitados se aislaron por filtración. El precipitado se trató con 200 ml de agua y el pH se ajustó a 12 usando una solución de 1 N NaOH-. La mezcla se extrajo con 200 ml de cloruro de metileno. La fracción orgánica se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a presión reducida. La 4-[(3-butilamino)-propoxi]-benzofenona cruda se purificó por cromatografía en columna preparativa mediante una columna SVP D40 Merck-Np, aplicando una elución por gradiente a partir de cloruro de metileno a metanol a una tasa de flujo de 40 ml/min. Se aislaron 4,4 g de 4-[(3-butilamino)-propoxi]-benzofenona.

R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

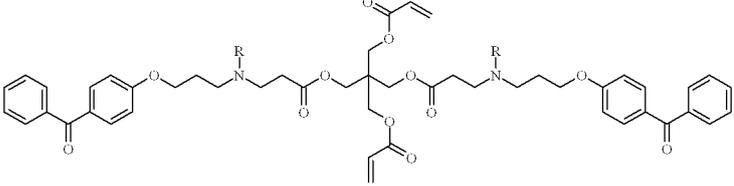
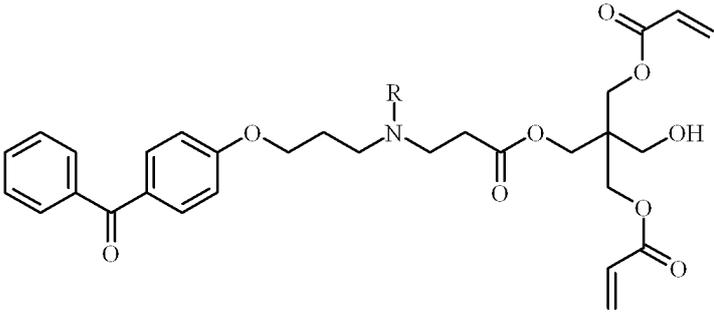
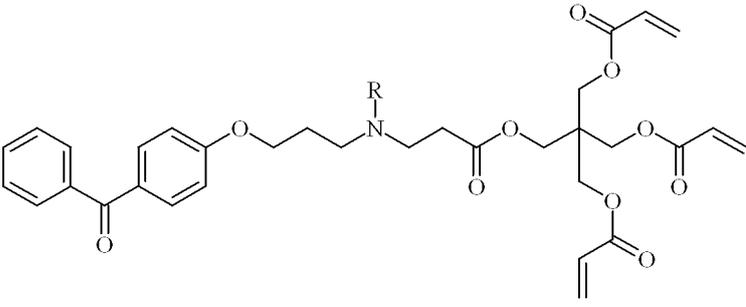
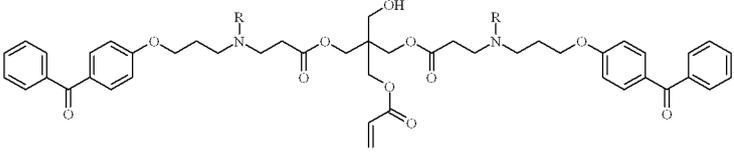
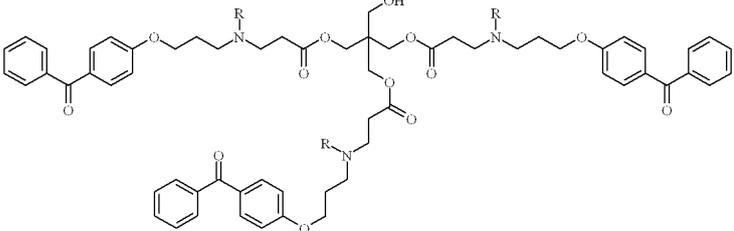
Se disolvieron 10 g (36 mmol) de 4-(3-cloropropoxi)-benzofenona en 100 ml de acetonitrilo. Se añadieron 36,4 g (0,36 mol) de n.-hexilamina y la mezcla se calentó a 70°C durante 20 horas. El disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo aceitoso se trató con 500 ml de agua. La mezcla se acidificó a pH = 1 y se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente. Los compuestos precipitados se aislaron por filtración y se lavaron con 200 ml de 1 N HCl. El precipitado se trató con 200 ml de 1 N NaOH. La mezcla se extrajo con 200 ml de cloruro de metileno. La fracción orgánica se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y el disolvente se evaporó a presión reducida. La 4-[(3-hexilamino)-propoxi]-benzofenona cruda se purificó por cromatografía en columna preparativa mediante una columna Prochrom LC80 usando Kromasil Si 60A 10 mm como sílice y aplicando una elución por gradiente a partir de cloruro de metileno a cloruro de metileno/metanol (68/32) a una tasa de flujo de 150 ml/min. Se aislaron 3,9 g de 4-[(3-hexilamino)-propoxi]benzofenona.

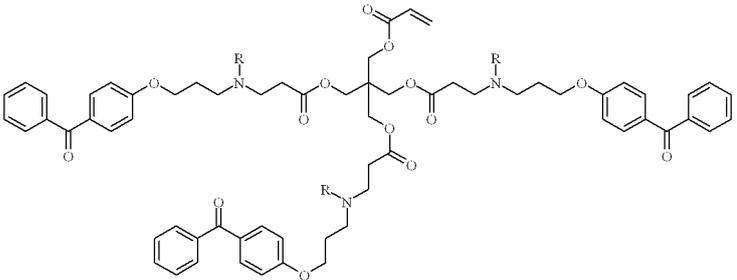
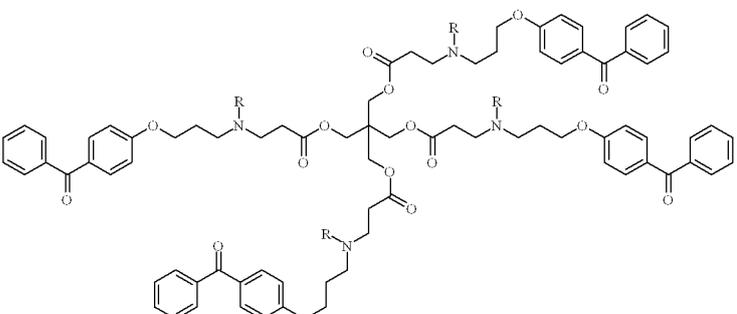
Síntesis de REF-2 a REF-4:



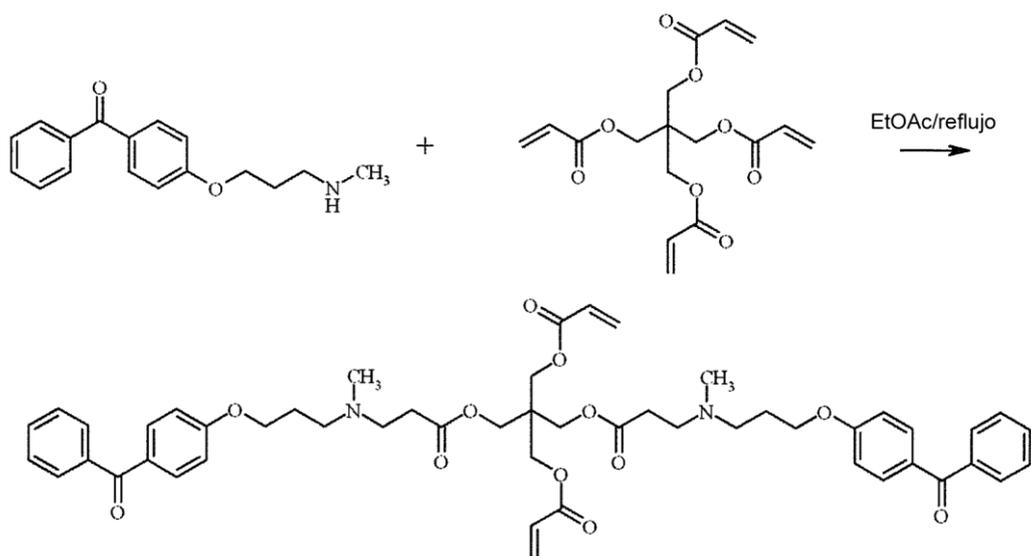
Se disolvieron 7 mmol de la benzofenona adecuada en 10 ml de acetato de etilo. Se añadieron 80 mg de BHT y 1,2 g (3,5 mmol) de tetraacrilato de pentaeritritol y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 20 horas. El disolvente se eliminó a presión reducida y la mezcla de iniciadores se usó sin purificación adicional. Las mezclas se caracterizaron mediante LC-MS. Los resultados se recogen en la Tabla 3. Las proporciones se determinan a partir de las intensidades de pico relativas.

Tabla 4

Compuesto	REF-2 R=Et	REF-3 R=Bu	REF-4 R=Hex
	18,5	19,3	25,5
	2,75	no detectado	no detectado
	4,75	no detectado	no detectado
	13	12,5	14
	13,9	16,5	17,2

	26,5	34,4	3,3
	26	17,3	13

La síntesis de REF-5:

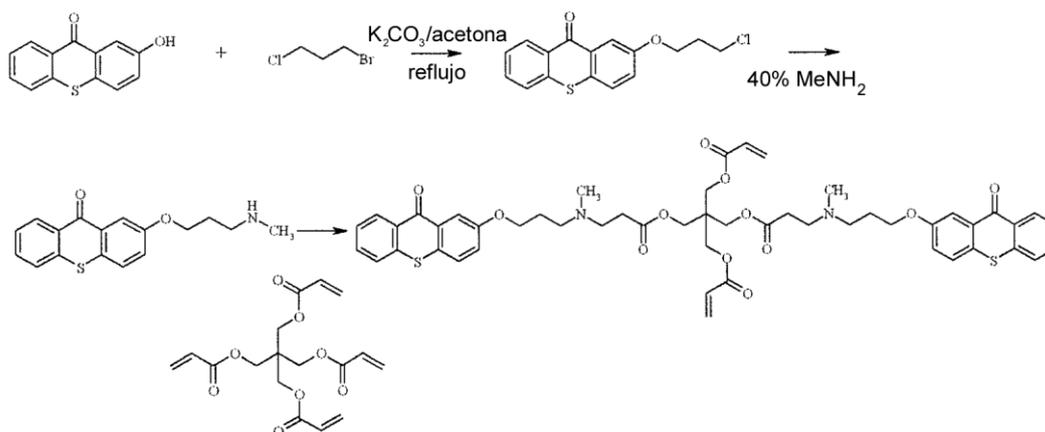


5

Se disolvieron 10,6 g (30 mmol) de tetraacrilato de pentaeritritol y 70 mg de BHT en 20 ml de acetato de etilo. La mezcla se calentó a 70°C y se añadieron 16,2 g (60 mmol) de 4-[(3-metilamino)-propoxi]-benzofenona. La reacción se dejó continuar a temperatura ambiente durante 24 horas. El disolvente se eliminó a presión reducida y la mezcla cruda se usó directamente para su evaluación en formulaciones curables por radiación. La proporción acrilato/benzofenona/hidroxilo se determinó mediante espectroscopia  $^1\text{H-NMR}$  y fue de 31/46/23.

10

La síntesis de REF-6:

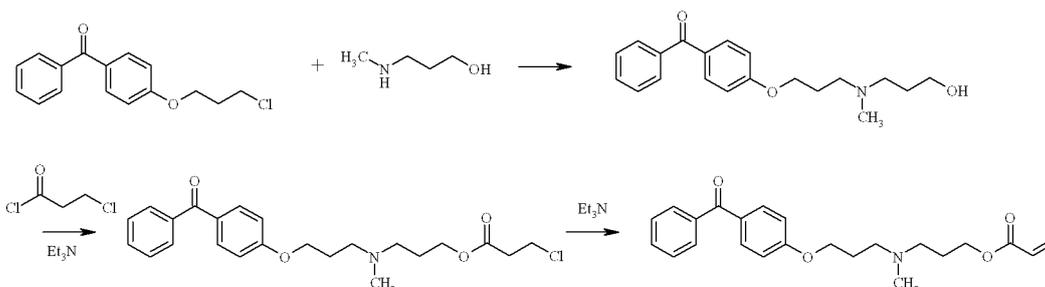


5 Se suspendieron 30 g (0,13 mol) de 2-hidroxitioxanten-9-ona en 350 ml de acetona. A continuación se añadieron 61,6 g (0,39 mol) de 1-bromo-3-cloropropano y 62,8 g (0,46 mol) de carbonato potásico. La mezcla se calentó a reflujo durante 6 horas. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. Las sales precipitadas se eliminaron por filtración y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se suspendió en una mezcla de 300 ml de acetato de etilo y 200 ml de agua. El residuo precipitado se aisló por filtración y se redisolvió en una mezcla de 100 ml de cloruro de metileno y 50 ml de agua. Se aislaron tanto la fracción de acetato de etilo como la fracción de cloruro de metileno, se recogieron y se secaron sobre MgSO<sub>4</sub>. El disolvente se eliminó a presión reducida y 2-(3-cloropropoxi)-9H-tioxanten-9-ona se purificó por cromatografía en columna preparativa mediante una columna Merck SVP D40, aplicando una elución por gradiente a partir de cloruro de metileno/hexano (30/70) a cloruro de metileno/hexano (50/50) a una tasa de flujo de 40 ml/min. Se aislaron 26,5 g de 2-(3-cloropropoxi)-9H-tioxanten-9-ona.

15 Se suspendieron 26 g (85 mmol) de 2-(3-cloropropoxi)-9H-tioxanten-9-ona en 140 ml de acetonitrilo. Se añadieron 66 g (73,2 ml, 0,85 mol) de una solución al 40% de metilamina en agua y la mezcla se calentó a 60°C. Tras cuatro horas se añadieron 1,3 g (8,5 mmol) de yoduro de sodio y 20 ml de una solución al 40% de metilamina en agua y la reacción se dejó continuar durante 16 horas a 60°C. Los compuestos precipitados se aislaron por filtración y se lavaron tres veces con 100 ml de acetonitrilo. Las fracciones de acetonitrilo recogidas se evaporaron a presión reducida. La 2-(3-metilaminopropoxi)-tioxanten-9-ona cruda se cristalizó a partir de 200 ml de hexano, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 19 g de 2-(3-metilaminopropoxi)-tioxanten-9-ona. La 2-(3-metilaminopropoxi)-tioxanten-9-ona se purificó aún más por cromatografía en columna preparativa mediante una columna Prochrom LC80 usando Kromasil C18 100A 10 mm como sílice y metanol/1M acetato de amonio (68/32) como eluyente a una tasa de flujo de 150 ml/min.

25 Se disolvieron 5 g (14 mmol) de 2-(3-metilaminopropoxi)-tioxanten-9-ona en 60 ml de etanol. Se añadieron 2,5 g (7 mmol) de tetraacrilato de pentaeritritol en 20 ml de cloruro de metileno y la mezcla se calentó a reflujo durante 20 horas. El disolvente se eliminó a presión reducida y el aceite residual se secó en vacío. REF-5 se usó como mezcla de compuestos. La proporción de acrilato/benzofenona/hidroxilo se determinó mediante espectroscopia <sup>1</sup>H-NMR y fue de 2/1/0,7.

### 30 La síntesis de REF-9:

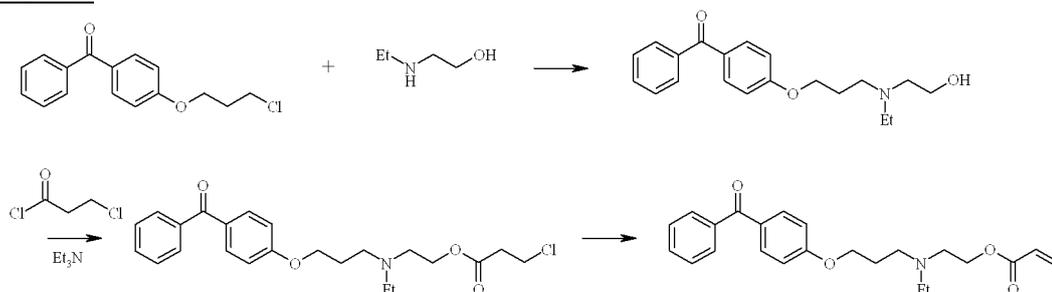


35 Se disolvieron 21,5 g (79 mmol) de 4-(3-cloropropoxi)-benzofenona en 150 ml de acetonitrilo. La mezcla se calentó a reflujo y se añadieron 38,5 ml (0,39 mol) de 3-(metilamino)-1-propanol. La reacción se dejó continuar durante 20 horas a reflujo. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se disolvió en 150 ml de t.-butil metil éter. La capa orgánica se extrajo con 200 ml de 0,1 N ácido clorhídrico. La capa acuosa se eliminó. La capa orgánica se extrajo tres veces con 100 ml de 0,1 N ácido clorhídrico. Las tres fracciones acuosas se recogieron y el pH se ajustó a 12 usando una solución de 5 N NaOH. La solución alcalina se extrajo con 200 ml de t.-butil metil éter. La fracción orgánica se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a presión reducida. Se aislaron 17,5 g

del intermedio crudo.

Se disolvieron 9 g (27 mmol) del intermedio en 100 ml de cloruro de metileno. A continuación se añadieron 6,4 ml (46 mmol) de trietilamina y luego, gota a gota, 5,8 g (46 mmol) de cloruro de 3-cloropropionilo, manteniéndose la temperatura por debajo de 35°C. La reacción se dejó continuar durante 1 hora a temperatura ambiente. A continuación se añadieron 0,5 g de BHT y 7,5 ml (54 mmol) de trietilamina. La reacción se dejó continuar durante 1 hora a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se evaporó a presión reducida. El residuo se disolvió en 150 ml de acetato de etilo y se extrajo con 150 ml de agua. La fracción orgánica se secó sobre  $MgSO_4$  y se evaporó a presión reducida. El REF-9 crudo se purificó por cromatografía en columna preparativa mediante una columna Merck SVP D40 usando una elución por gradiente a partir de 100% de cloruro de metileno, pasando por 100% de acetato de etilo, a acetato de etilo/metanol (98/2) a una tasa de flujo de 50 ml/min. Se aislaron 1,43 g (14%) de REF-9 en forma de un aceite amarillo.

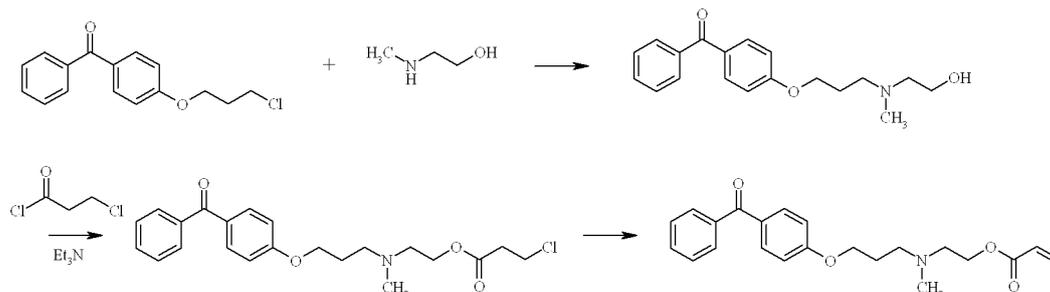
#### La síntesis de REF-10:



Se disolvieron 25 g (90 mmol) de 4-(3-cloropropoxi)-benzofenona y 41 g (0,46 mol) de 2-(etilamino)-etanol en 200 ml de acetonitrilo. La mezcla de reacción se calentó a 70°C y la reacción se dejó continuar durante 72 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se disolvió en 200 ml de t.-butil metil éter. La fracción orgánica se extrajo con 200 ml de 0,1 N ácido clorhídrico. La fracción acuosa se eliminó. La fracción orgánica se extrajo tres veces con 150 ml de 0,1 N ácido clorhídrico. Las tres fracciones acuosas se recogieron y el pH se ajustó a 12 usando una solución de 5 N NaOH. La mezcla se extrajo dos veces con 100 ml de t.-butil metil éter. Las fracciones orgánicas recogidas se secaron sobre  $MgSO_4$  y se evaporaron a presión reducida. Se aislaron 25,9 g (89,3%) del intermedio.

Se disolvieron 5 g (15 mmol) del intermedio en 60 ml de cloruro de metileno. A continuación se añadieron 2,1 ml (15 mmol) de trietilamina y luego, gota a gota, 1,5 ml (15 mmol) de cloruro de 3-cloropropionilo, mientras la temperatura subió a 15°C. La reacción se dejó continuar durante 1 hora a temperatura ambiente. Se añadió una cantidad adicional de 1,1 ml (7,5 mmol) de trietilamina y 0,75 ml (0,75 mmol) de cloruro de 3-cloropropionilo y la reacción se dejó continuar durante una hora más a temperatura ambiente. Se añadió una cantidad adicional de 4,2 ml (30 mmol) de trietilamina y la reacción se dejó continuar durante una hora más a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se extrajo dos veces con 50 ml de 0,1 N ácido clorhídrico. A la fracción orgánica se añadieron 0,3 g de BHT. La fracción orgánica se secó sobre  $MgSO_4$  y se evaporó a presión reducida. El REF-10 crudo se purificó por cromatografía en columna preparativa mediante una columna Merck SVP D40 usando una elución por gradiente a partir de 100% de cloruro de metileno a 100% de metanol durante 30 minutos a una tasa de flujo de 40 ml/min. Se aislaron 3,3 g (58%) de REF-10 en forma de un aceite amarillo.

#### La síntesis de REF-11:

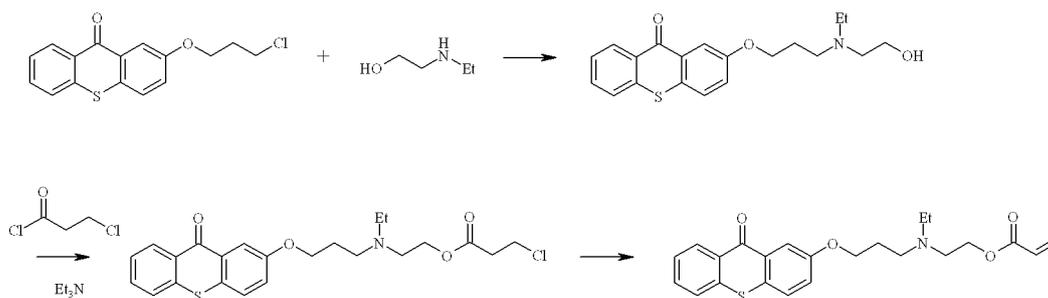


Se disolvieron 41 g (0,55 mol) de 2-(metilamino)-etanol y 25 g (90 mmol) de 4-(3-cloropropoxi)-benzofenona en 200 ml de acetonitrilo. La mezcla de reacción se calentó a 70°C y la reacción se dejó continuar durante 24 horas a 70°C. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se disolvió en 200 ml de cloruro de metileno y se extrajo 5 veces con 100 ml de 1 N ácido clorhídrico. Las fracciones acuosas se recogieron y el pH se ajustó a 12 con 2 N NaOH. La capa acuosa se extrajo dos veces con 200 ml de

cloruro de metileno. Las fracciones orgánicas recogidas se secaron sobre  $\text{MgSO}_4$  y el disolvente se evaporó a presión reducida. Se aislaron 23,7 g (84,5%) del intermedio.

5 Se disolvieron 4,7 g (15 mmol) del intermedio en 60 ml de cloruro de metileno y se añadieron 2,1 ml (15 mmol) de trietilamina y luego, gota a gota, 1,5 ml (15 mmol) de cloruro de 3-cloropropionilo. La reacción se dejó continuar durante 1 hora a temperatura ambiente. Se añadió una cantidad adicional de 4,2 ml (30 mmol) de trietilamina y la reacción se dejó continuar durante 1 hora a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se extrajo dos veces con 50 ml de 0,1 N ácido clorhídrico. A la fracción orgánica se añadieron 0,3 g de BHT. La fracción orgánica se secó sobre  $\text{MgSO}_4$  y el disolvente se eliminó a presión reducida. El REF-11 crudo se purificó por cromatografía en columna preparativa mediante una columna Prochrom LC80 usando Kromasil C18 100 Å 10  $\mu\text{m}$  como sílice y MeOH/agua, tamponado a un pH de 4,2 usando trietilamina/ácido acético como tampón, como eluyente. Las fracciones puras se evaporaron a presión reducida hasta que se eliminó todo el metanol. Se añadieron 250 ml de cloruro de metileno y el pH de la fracción acuosa se ajustó a 10 usando 5 N NaOH. La fracción orgánica se secó sobre  $\text{MgSO}_4$  y se evaporó a presión reducida. Se aislaron 0,6 g (11%) de REF-11 en forma de un aceite amarillo.

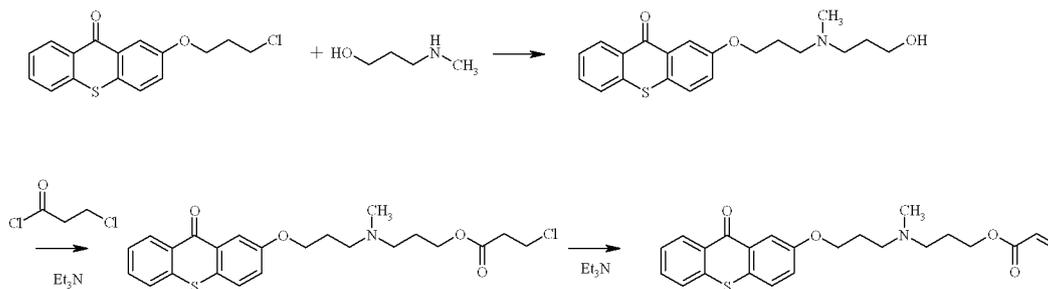
#### La síntesis de INI-12:



20 Se disolvieron 8 g (26 mmol) de 2-(3-cloropropoxi)-9H-tioxanten-9-ona en 80 ml de acetonitrilo. La mezcla se calentó a reflujo y se añadieron 13,2 ml (130 mmol) de 2-(etilamino)-etanol. La reacción se dejó continuar durante 24 horas a reflujo. Se añadieron 0,7 g de yoduro de sodio y la reacción se dejó continuar durante 24 horas más a reflujo. Las sales precipitadas se eliminaron por filtración y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se disolvió en 150 ml de t.-butil metil éter y se extrajo 4 veces con 100 ml de 0,1 N ácido clorhídrico. Las fracciones acuosas se recogieron y el pH se ajustó a 12 usando una solución de 5 N NaOH. La mezcla se extrajo con 200 ml de t.-butil metil éter. La fracción orgánica se secó sobre  $\text{MgSO}_4$  y se evaporó a presión reducida. Se aislaron 7,6 g (82%) del intermedio.

30 Se disolvieron 7,6 g (21 mmol) del intermedio tioxantona en 80 ml de cloruro de metileno. Se añadieron 2 ml (21 mmol) de trietilamina y luego, gota a gota, 2 ml (21 mmol) de cloruro de 3-cloropropionilo, manteniéndose la temperatura por debajo de 35°C. La reacción se dejó continuar durante 1 hora a temperatura ambiente. A la mezcla se añadieron consecutivamente 0,5 g de BHT y 5,8 ml (42 mmol) de trietilamina. La reacción se dejó continuar durante 1 hora a temperatura ambiente. A continuación se añadieron 200 ml de acetato de etilo y se extrajo la mezcla dos veces con 100 ml de agua. La fracción orgánica se secó sobre  $\text{MgSO}_4$  y el disolvente se evaporó a presión reducida. El INI-12 crudo se purificó por cromatografía en columna preparativa mediante una columna Merck SVP D40, aplicando una elución por gradiente a partir de 100% cloruro de metileno a cloruro de metileno/metanol (98/2) a una tasa de flujo de 50 ml/min. Se aislaron 5,94 g (69%) de INI-12 en forma de un aceite amarillo.

#### La síntesis de INI-13:



40 Se disolvieron 5,1 g (17 mmol) de 2-(3-cloropropoxi)-9H-tioxanten-9-ona en 80 ml de acetonitrilo. La mezcla se calentó a reflujo y se añadieron 8 ml (84 mmol) de 3-(metilamino)-1-propanol. La reacción se dejó continuar durante 24 horas a reflujo. A continuación se añadieron 0,35 g de yoduro de sodio y la reacción se dejó continuar durante 24 horas más a reflujo. Las sales precipitadas se eliminaron por filtración y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se disolvió en 150 ml de t.-butil metil éter y se extrajo una vez con 300 ml de 0,1 N ácido clorhídrico y una vez con 150 ml

de 0,1 N ácido clorhídrico. La fracción acuosa se recogió y el pH se ajustó a 12 usando 5 N NaOH. La mezcla se extrajo con 200 ml de t.-butil metil éter. La fracción orgánica se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y el disolvente se evaporó a presión reducida. El intermedio crudo se usó sin purificación adicional.

5 El intermedio crudo se disolvió en 80 ml de cloruro de metileno. A continuación se añadieron 2,8 ml (20 mmol) de trietilamina y luego, gota a gota, 2 ml (20 mmol) de cloruro de 3-cloropropionilo, manteniéndose la temperatura por debajo de 35°C. La reacción se dejó continuar durante 1 hora a temperatura ambiente. A continuación se añadieron consecutivamente 0,5 g de BHT y 5,6 ml (40 mmol) de trietilamina. La reacción se dejó continuar durante 1 hora a temperatura ambiente. A continuación se añadieron 200 ml de acetato de etilo y se extrajo la mezcla dos veces con 100 ml de agua. La fracción orgánica se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a presión reducida. El INI-13 crudo se purificó por cromatografía en columna preparativa mediante una columna Merck SVP D40 aplicando una elución por gradiente a partir de 100% de cloruro de metileno a cloruro de metileno/metanol (96/6) a una tasa de flujo de 50 ml/min. Se aislaron 4,64 g (66%) de INI-13 en forma de un aceite amarillo.

## 15 EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la influencia de los iniciadores polimerizables Norrish tipo II en la cantidad de componentes volátiles desorbidos de la capa, expresado como el nivel TDE.

### 20 Preparación de composiciones curables por radiación

Las composiciones curables por radiación de la presente invención INV-1 y INV-2 y la composición curable comparativa COMP-1 se prepararon según la Tabla 5. El porcentaje en peso (% en peso) fue expresado con respecto al peso total de la composición curable por radiación.

25

Tabla 5

% en peso de	INV-1	INV-2	COMP-1
VEEA	67,0	62,0	74,5
Mirammer M600	20,0	20,0	20,0
INI-5	10,0	15,0	-
Irgacure 127	-	-	2,5
Tensioactivo A	3,0	3,0	3,0

### 30 Preparación de muestras recubiertas

30

Se recubrió un sustrato PET100 con los líquidos curables por radicales libres COMP-1, INV-1 y INV-2 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 mm. Cada muestra recubierta se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D) que transportó las muestras dos veces bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 10 m/min.

35

Para realizar el curado en condiciones de inertización con nitrógeno, la muestra recubierta se colocó sobre una placa metálica y encima de la placa se puso un armazón metálico de 1 cm de altura que tenía una ventana de cristal de cuarzo no absorbedor de UV, de manera que se formó una cámara sellada con la muestra recubierta en su interior. Después, el aire atrapado en la cámara se sustituyó por gas nitrógeno introduciendo gas nitrógeno puro en la cámara durante 30 segundos. A continuación, la muestra recubierta se colocó sobre la cinta transportadora.

40

El grado de curado se determinó para los líquidos curables por radicales libres COMP-1, INV-1 y INV-2. Los resultados se recogieron en la Tabla 6.

45

Tabla 6

Composición curable por radiación	Curado al aire	Curado bajo N <sub>2</sub>
INV-1	Completamente curado	Completamente curado
INV-2	Completamente curado	Completamente curado

COMP-1	Sin curar	Completamente curado
--------	-----------	----------------------

Las muestras curadas en condiciones de inertización con nitrógeno se utilizaron para determinar el nivel de TDE. Los resultados para los líquidos curables por radicales libres COMP-1, INV-1 e INV-2 se recogen en la Tabla 7. El uso de la cromatografía de gases junto con la espectroscopía de masas reveló que ninguno de los residuos volátiles estaba asociado a los iniciadores según la presente invención.

Tabla 7

Composición curable por radiación	Nivel TDE (ppm)
INV-1	1085
INV-2	970
COMP-1	510

De los resultados en las Tablas 6 y 7 puede deducirse que los iniciadores polimerizables Norrish Tipo II según la presente invención dan lugar a una velocidad de curado elevada para una amplia gama de circunstancias de curado, al tiempo que todavía mantienen un bajo nivel de residuos volátiles.

## EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra que los iniciadores polimerizables Norrish tipo II son adecuados para formular tintas de inyección curables por radiación pigmentadas que pueden curarse tanto al aire como bajo nitrógeno.

Preparación de composiciones curables por radiación

Las composiciones curables por radiación de la presente invención INV-3 a INV-6 se prepararon según la Tabla 8. El porcentaje en peso (% en peso) fue expresado con respecto al peso total de la tinta curable por radiación.

Tabla 8

% en peso de	INV-3	INV-4	INV-5	INV-6
VEEA	49,8	47,0	52,0	52,0
Miramer M600	20,0	20,0	20,0	20,0
Tensioactivo A	3,0	3,0	3,0	3,0
Disp K	17,2	-	-	-
Disp M	-	20,0	-	-
Disp Y	-	-	15,0	-
Disp C	-	-	-	15,0
INI-5	10,0	10,0	10,0	10,0

Las dispersiones de pigmento Disp K, Disp M, Disp Y y Disp C se prepararon de la siguiente manera.

## Disp K

Se preparó una dispersión pigmentada concentrada Disp K mezclando 466,7 g de una solución al 30% del dispersante polimérico en S35000 en DPGDA, 86,3 g de DPGDA, 7,0 g del estabilizador Genorad<sup>TM</sup> 16, 102,9 g de Special Black 550 y 37,1 g de Hostaperm<sup>TM</sup> Blue P-BFS durante 30 minutos utilizando un DISPERLUX<sup>TM</sup> YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo) y a continuación moliendo esta mezcla en un molino Eiger Lab Bead (de EIGER TORRANCE Ltd.) usando perlas de óxido de zirconio estabilizado 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 90 minutos. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro. La dispersión de pigmentos concentrada Disp K tenía un tamaño de partícula medio de 111 nm medido con un analizador del tamaño de partícula Malvern<sup>TM</sup> nano-S y una viscosidad de 81 mPa.s a 10 s<sup>-1</sup> a 25°C.

Disp M

Se preparó una dispersión pigmentada concentrada Disp M mezclando 466,7 g de una solución al 30% del dispersante polimérico en S35000 en VEEA, 86,3 g de VEEA, 7,0 g del estabilizador Genorad™ 16 y 140,0 g de Cinquasia™ Magenta RT-355-D durante 30 minutos utilizando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo) y a continuación moliendo esta mezcla en un molino Eiger Lab Bead (de EIGER TORRANCE Ltd.) usando perlas de óxido de zirconio estabilizado 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 220 minutos. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro. La dispersión de pigmentos concentrada Disp M tenía un tamaño de partícula medio de 96 nm medido con un analizador del tamaño de partícula Malvern™ nano-S y una viscosidad de 306 mPa.s a 10 s<sup>-1</sup> a 25°C.

Disp Y

Se preparó una dispersión pigmentada concentrada Disp Y mezclando 466,7 g de una solución al 30% del dispersante polimérico en S35000 en VEEA, 86,3 g de VEEA, 7,0 g del estabilizador Genorad™ 16 y 140,0 g de PY150 durante 30 minutos utilizando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo) y a continuación moliendo esta mezcla en un molino Eiger Lab Bead (de EIGER TORRANCE Ltd.) usando perlas de óxido de zirconio estabilizado 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 220 minutos. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro. La dispersión de pigmentos concentrada Disp Y tenía un tamaño de partícula medio de 136 nm medido con un analizador del tamaño de partícula Malvern™ nano-S y una viscosidad de 275 mPa.s a 10 s<sup>-1</sup> a 25°C.

Disp C

Se preparó una dispersión pigmentada concentrada Disp C mezclando 466,7 g de una solución al 30% del dispersante polimérico en S35000 en VEEA, 86,3 g de VEEA, 7,0 g del estabilizador Genorad™ 16 y 140,0 g de Hostaperm™ Blue P-BFS durante 30 minutos utilizando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo) y a continuación moliendo esta mezcla en un molino Eiger Lab Bead (de EIGER TORRANCE Ltd.) usando perlas de óxido de zirconio estabilizado 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 220 minutos. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro. La dispersión de pigmentos concentrada Disp C tenía un tamaño de partícula medio de 113 nm medido con un analizador del tamaño de partícula Malvern™ nano-S y una viscosidad de 129 mPa.s a 10 s<sup>-1</sup> a 25°C.

40 Preparación de muestras recubiertas

Se recubrió un sustrato PET100 con los líquidos curables por radicales libres INV-3 a INV-6 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 mm. Cada muestra recubierta se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D) que transportó las muestras dos veces bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 10 m/min.

Para realizar el curado en condiciones de inertización con nitrógeno, la muestra recubierta se colocó sobre una placa metálica y encima de la placa se puso un armazón metálico de 1 cm de altura que tenía una ventana de cristal de cuarzo no absorbedor de UV, de manera que se formó una cámara sellada con la muestra recubierta en su interior. Después, el aire atrapado en la cámara se sustituyó por gas nitrógeno introduciendo gas nitrógeno puro en la cámara durante 30 segundos. A continuación, la muestra recubierta se colocó sobre la cinta transportadora

El grado de curado y la viscosidad se determinaron para las tintas curables por radicales libres INV-3 a INV-6. Los resultados se recogieron en la Tabla 9.

Tabla 9

Tinta curable por radiación	Viscosidad (mPa.s)	Curado al aire	Curado bajo N <sub>2</sub>
INV-3	16	Completamente curado	Completamente curado
INV-4	25	Completamente curado	Completamente curado

INV-5	20	Completamente curado	Completamente curado
INV-6	11	Completamente curado	Completamente curado

Resulta evidente a partir de la Tabla 9 que todas las tintas curables por radiación se curan bien tanto al aire como por exposición al nitrógeno y se encuentran lo suficientemente dentro del rango de viscosidades como para ser inyectables.

5 EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra la importancia que tiene el diseño en el grupo de enlace L de los fotoiniciadores polimerizables del Tipo II según la presente invención.

10 Preparación de composiciones curables por radiación

Las composiciones curables por radiación de la presente invención INV-7 a INV-11 y las composiciones curables comparativas COMP-2 y COMP-3 se prepararon según la Tabla 10. El porcentaje en peso (% en peso) fue expresado con respecto al peso total de la composición curable por radiación.

15

Tabla 10

% en peso de	INV-7	INV-8	INV-9	INV-10	INV-11	COMP-2	COMP-3
DPGDA	40,5	39,5	38,5	43,5	42,5	36,0	47,0
TMPTA	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
INI-2	17,5	-	-	-	-	-	-
INI-3	-	18,5	-	-	-	-	-
INI-4	-	-	19,5	-	-	-	-
INI-9	-	-	-	14,5	-	-	-
INI-13	-	-	-	-	15,5	-	-
COMPINI-1	-	-	-	-	-	-	11,0
COMPINI-2	-	-	-	-	-	12,0	-
COMPCOINI-1	-	-	-	-	-	10,0	-
Ftalato de dibutilo	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

20 Se añadió ftalato de dibutilo a las composiciones curables por radiación con el fin de utilizarlo como referencia interna para el análisis de residuos extraíbles.

Preparación de muestras recubiertas

25 Se recubrió un sustrato PET100 con los líquidos curables por radicales libres COMP-2 y 3 y INV-7 a INV-11 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 mm. Cada muestra recubierta se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D) que transportó las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min.

30 Para realizar el curado en condiciones de inertización con nitrógeno, la muestra recubierta se colocó sobre una placa metálica y encima de la placa se puso un armazón metálico de 1 cm de altura que tenía una ventana de cristal de cuarzo no absorbedor de UV, de manera que se formó una cámara sellada con la muestra recubierta en su interior. Después, el aire atrapado en la cámara se sustituyó por gas nitrógeno introduciendo gas nitrógeno puro en la cámara durante 30 segundos. A continuación, la muestra recubierta se colocó sobre la cinta transportadora.

35 La velocidad de curado se determinó para las composiciones curables por radiación COMP-2 y 3 y INV-7 a INV-11. Los resultados se recogieron en la Tabla 11.

40

Tabla 11

Composición curable por radiación	Curado al aire 20 m/min.	Curado bajo N <sub>2</sub> 20 m/min.
INV-7	Completamente curado	Completamente curado
INV-8	Completamente curado	Completamente curado
INV-9	Completamente curado	Completamente curado
INV-10	Completamente curado	Completamente curado
INV-11	Completamente curado	Completamente curado
COMP-2	Completamente curado	Completamente curado
COMP-3	Completamente curado	Completamente curado

5 Puede deducirse a partir de la Tabla 11 que todas las composiciones curables, tanto las empleadas para la comparación como las de la presente invención, se curan lo suficientemente bien, tanto al aire como por exposición al nitrógeno, como para poder determinarse los residuos extraíbles.

El procedimiento de extracción:

10 Se metieron dos muestras de 7,068 cm<sup>2</sup> de COMP-2 y COMP-3 y de INV-7 a INV-11 en un vaso de precipitados de 50 ml y se extrajeron con 4,5 ml de acetonitrilo utilizando ultrasonidos durante 30 minutos. El extracto se transfirió a un matraz volumétrico de 5 ml. Se aclararon las muestras dos veces con una pequeña cantidad de acetonitrilo, y se transfirió el disolvente utilizado para el enjuague al matraz volumétrico de 5 ml hasta que el volumen alcanzó los 5 ml. La solución se mezcló a conciencia y se filtró a través de un filtro de 0,45 mm. Se inyectaron 10 ml de cada muestra en la columna de HPLC.

El método cromatográfico:

20 Se utilizó una columna Alltima C18 de 5 mm (150 x 3,2 mm), facilitada por Alltech. Se empleó un caudal de 0,5 ml/min. a una temperatura de 40°C. Se utilizó un detector DAD a 291 nm para detectar el iniciador extraído y los fragmentos de iniciador.

Se aplicó el siguiente método de HPLC a todas las muestras.

- 25
- Eluyente A: H<sub>2</sub>O + 0,02M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH = 2,5 utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
  - Eluyente B: H<sub>2</sub>O + 0,02M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH = 2,5 utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> / CH<sub>3</sub>CN [40/60] (v/v)
  - Eluyente C: H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN [40/60] (v/v)
  - Eluyente D: H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN [10/90] (v/v)

30 Rampa (tiempo de fin de ejecución = 38 min.).

Tabla 12

Tiempo (min.)	% eluyente A	% eluyente B	% eluyente C	% eluyente D
0	70	30	0	0
6	70	30	0	0
11	0	100	0	0
20	0	100	0	0
21	0	0	100	0
24	0	0	100	0
25	0	0	0	100
30	0	0	0	100
31	70	30	0	0

38	70	30	0	0
----	----	----	---	---

Se hicieron las siguientes suposiciones a la hora de calcular la cantidad de residuos extraíbles:

- En cada muestra, se integraron todos los picos que presentaban el mismo espectro UV-VIS que el iniciador comparativo de benzofenona de referencia 2 para tener en cuenta los posibles productos de degradación de los distintos iniciadores, que se vuelven extraíbles.
- Para calcular la cantidad de residuos extraíbles, expresada en  $\text{mg/m}^2$ , se supuso que el peso molecular medio de todos los compuestos tenidos en cuenta permaneció inalterado, en comparación con el iniciador original, lo que probablemente da lugar, en el caso de los iniciadores poliméricos, a una sobreestimación de los residuos extraíbles.
- La concentración se calculó en comparación con una muestra de referencia de una concentración conocida de cada iniciador comparativo y de la presente invención, eluida en las mismas condiciones que las muestras extraídas.
- Se supuso un peso total de recubrimiento de  $10 \text{ g/m}^2$  para cada muestra.

Los resultados se resumen en la Tabla 13. El % en peso de iniciador extraído está basado en el % en peso total del iniciador de la composición curable por radiación original. El coiniador comparativo COMPCOINI-1 en COMP-2 no es detectable en estas condiciones cromatográficas.

Tabla 13

Composición curable por radiación	Residuos extraíbles ( $\text{mg/m}^2$ )	% en peso de iniciador extraído
INV-7	162	9
INV-8	145	8
INV-9	270	14
INV-10	89	6
INV-11	37	2
COMP-2	885	74
COMP-3	440	40

En la Tabla 13 puede verse que la extracción del fotoiniciador polimerizable del Tipo II se reduce considerablemente.

#### EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra que los fotoiniciadores polimerizables del Tipo II según la presente invención presentan una alta velocidad de curado, incluso en ausencia de un coiniador, así como una baja cantidad de extraíbles.

#### Preparación de composiciones curables por radiación

Las composiciones curables por radiación de la presente invención INV-12 a INV-15 y las composiciones curables comparativas COMP-4 y COMP-5 se prepararon según la Tabla 14. El porcentaje en peso (% en peso) fue expresado con respecto al peso total de la composición curable por radiación.

Tabla 14

% en peso de	INV-12	INV-13	INV-14	INV-15	COMP-4	COMP-5
DPGDA	40,0	43,5	42,5	39,5	-	-
TMPTA	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
INI-6	18,0	-	-	-	-	-
INI-12	-	14,5	-	-	-	-
INI-10	-	-	15,5	-	-	-
INI-7	-	-	-	18,5	-	-
COMPINI-1	-	-	-	-	-	11,0
COMPINI-2	-	-	-	-	12,0	-

COMPCOINI-2	-	-	-	-	10,0	-
Ftalato de dibutilo	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

#### Preparación de muestras recubiertas

5 Se recubrió un sustrato PET100 con los líquidos curables por radicales libres COMP-4, COMP-5 y INV-12 a INV-15 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 mm. Cada muestra recubierta se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D) que transportó las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 10 m/min. cuando curada al aire y a una velocidad de 20 m/min. cuando curada bajo nitrógeno.

10 Para realizar el curado en condiciones de inertización con nitrógeno, la muestra recubierta se colocó sobre una placa metálica y encima de la placa se puso un armazón metálico de 1 cm de altura que tenía una ventana de cristal de cuarzo no absorbedor de UV, de manera que se formó una cámara sellada con la muestra recubierta en su interior. Después, el aire atrapado en la cámara se sustituyó por gas nitrógeno introduciendo gas nitrógeno puro en la cámara durante 30 segundos. A continuación, la muestra recubierta se colocó sobre la cinta transportadora.

15 El grado de curado y la viscosidad se determinaron para las composiciones curables por radicales libres COMP-4, COMP-5 y INV-12 a INV-15 y se recogieron en la Tabla 15.

Tabla 15

20

Composición curable por radiación	Curado al aire 20 m/min.	Curado bajo N <sub>2</sub> 20 m/min.
INV-12	Completamente curado	Completamente curado
INV-13	Completamente curado	Completamente curado
INV-14	Completamente curado	Completamente curado
INV-15	Completamente curado	Completamente curado
COMP-4	Completamente curado	Completamente curado
COMP-5	Completamente curado	Completamente curado

Puede deducirse a partir de la Tabla 15 que todas las composiciones curables, tanto las empleadas para la comparación como las de la presente invención, se curan lo suficientemente bien, tanto al aire como por exposición al nitrógeno, como para poder determinarse los residuos extraíbles.

25

#### El procedimiento de extracción y el método cromatográfico

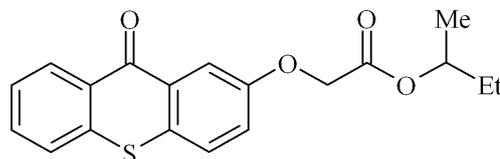
Se aplicaron el mismo procedimiento de extracción y el mismo método cromatográfico que los descritos en el EJEMPLO 4 a dos muestras de 7,068 cm<sup>2</sup> de INV-12 a INV-15 y de COMP-4 y COMP-5.

30

Se hicieron las siguientes suposiciones a la hora de calcular la cantidad de residuos extraíbles:

- Para INV-12, donde se utilizó una mezcla de tioxantonas, se integraron todos los picos que presentaban el mismo espectro UV-VIS que el de la tioxantona modelo MTX1, mostrada a continuación, para tener en cuenta los posibles productos de degradación de los distintos iniciadores, que se vuelven extraíbles. En INV-13 a INV-15 se utilizaron benzofenonas y tioxantonas puras.

35



MTX1

- Se calcularon los residuos extraíbles de los compuestos extraíbles. Cuando se empleó una mezcla de iniciadores, se supuso que el peso molecular medio de todos los compuestos tomados en consideración permaneció inalterado, en comparación con el iniciador original, a la hora de calcular la cantidad de residuos extraíbles, expresada en mg/m<sup>2</sup>.
- La concentración se calculó en comparación con una muestra de referencia de una concentración conocida de cada iniciador comparativo y de la presente invención, eluida en las mismas condiciones que las muestras extraídas.

40

- Se supuso un peso total de recubrimiento de 10 g/m<sup>2</sup> para cada muestra.

Los resultados se resumen en la Tabla 17. El % en peso de iniciador extraído está basado en el % en peso total del iniciador de la composición curable por radiación original. La cantidad extraída de coiniador comparativo COMPCOINI-2 para COMP-4 se indica entre paréntesis.

5

Tabla 17

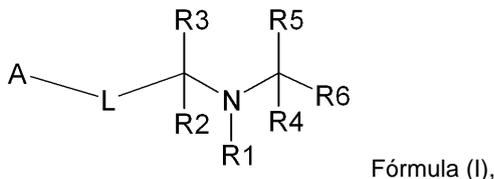
Composición curable por radiación	Residuos extraíbles (mg/m <sup>2</sup> )	% del iniciador que sigue siendo extraíble
INV-12	74	4
INV-13	4	< 1
INV-14	59	4
INV-15	128	7
COMP-4	1059 (425)	88
COMP-5	440	40

- 10 Resulta evidente a partir de la Tabla 17 que los iniciadores según la presente invención reducen significativamente la cantidad de residuos extraíbles.

REIVINDICACIONES

1. Fotoiniciador polimerizable del Tipo II según la Fórmula (I):

5



en la que:

A representa un grupo iniciador Norrish Tipo II y es un grupo tioxantona sustituido o no sustituido,

10

L representa un grupo de enlace divalente que posiciona el grupo iniciador Norrish Tipo II y el grupo CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> en una posición 1-5 a una posición 1-8, en el que la posición 1 se define como el primer átomo en el anillo aromático o alicíclico de A, al cual está enlazado covalentemente L, y la posición 5 a 8 se define como el átomo de carbono del grupo CR<sub>2</sub>R, al cual está enlazado covalentemente L, con la condición de que L no contenga una amina,

15

R1 representa un grupo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consta de un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo,

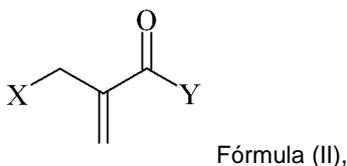
R2 a R6 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consta de un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo, con la condición de que al menos uno de R2 a R6 represente un átomo de hidrógeno,

20

cualesquiera dos o tres grupos del grupo seleccionado de R1 a R6 y L pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 8 miembros, y con la condición de que al menos uno de L, R1 a R6 y A esté sustituido por al menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo acrilamida, un grupo metacrilamida, un grupo estireno, un grupo éter vinílico, un grupo éter alílico, un grupo éster alílico, un grupo éster vinílico, un grupo maleato y un grupo maleimida.

25

2. Fotoiniciador polimerizable del Tipo II según la reivindicación 1, en el que dicho al menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado es un grupo según la Fórmula (II):



30

en la que

X representa un grupo funcional seleccionado del grupo que consta de OR<sub>7</sub>, S(O)<sub>n</sub>R<sub>8</sub> y NR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>,

Y representa un grupo funcional seleccionado del grupo que consta de OR<sub>11</sub> y NR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>,

35

R<sub>8</sub> a R<sub>10</sub> representan un grupo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consta de un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo,

R<sub>7</sub> y R<sub>11</sub> a R<sub>13</sub> representan un átomo de hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consta de un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo, y

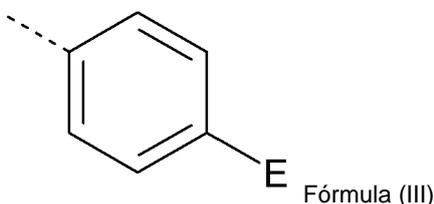
R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> y R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub> pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 8 miembros.

40

3. Fotoiniciador polimerizable del Tipo II según la reivindicación 1 ó 2, en el que R1 se selecciona del grupo que consta de un grupo alquilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo sustituido o no sustituido.

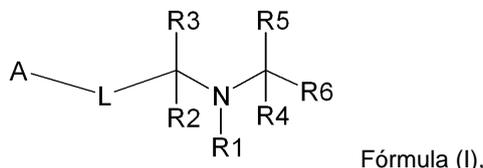
4. Fotoiniciador polimerizable del Tipo II según la reivindicación 3, en el que R1 representa un grupo arilo según la Fórmula (III):

45



en la que la línea de puntos representa el enlace químico al átomo de nitrógeno en la Fórmula (I) y en la que E representa un grupo seleccionado del grupo que consta de un éster, un aldehído, una cetona y una amida.

5. Fotoiniciador polimerizable del Tipo II según la reivindicación 4, en el que el grupo E representa un grupo éster.
6. Fotoiniciador polimerizable del Tipo II según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el grupo de enlace divalente L se representa por el grupo  $-O-(CH_2)_n-$ , en el que n representa un número entero del rango de 3 a 6.
7. Composición curable por radiación que comprende un fotoiniciador polimerizable del Tipo II según la Fórmula (I):



en la que:

- A representa un grupo iniciador Norrish Tipo II seleccionado del grupo que consta de un grupo benzofenona sustituido o no sustituido y un grupo tioxantona sustituido o no sustituido,
- L representa un grupo de enlace divalente que posiciona el grupo iniciador Norrish Tipo II y el grupo CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> en una posición 1-5 a una posición 1-8, en el que la posición 1 se define como el primer átomo en el anillo aromático o alicíclico de A, al cual está enlazado covalentemente L, y la posición 5 a 8 se define como el átomo de carbono del grupo CR<sub>2</sub>R, al cual está enlazado covalentemente L, con la condición de que L no contenga una amina,
- R<sub>1</sub> representa un grupo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consta de un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo,
- R<sub>2</sub> a R<sub>6</sub> representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consta de un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo, con la condición de que al menos uno de R<sub>2</sub> a R<sub>6</sub> represente un átomo de hidrógeno,
- cualesquiera dos o tres grupos del grupo seleccionado de R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> y L pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 8 miembros, y con la condición de que al menos uno de L, R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> y A esté sustituido por al menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo acrilamida, un grupo metacrilamida, un grupo estireno, un grupo éter vinílico, un grupo éter alílico, un grupo éster alílico, un grupo éster vinílico, un grupo maleato y un grupo maleimida
8. Composición curable por radiación según la reivindicación 7, en el que el grupo de enlace divalente L se representa por el grupo  $-O-(CH_2)_n-$ , en el que n representa un número entero del rango de 3 a 6.
9. Composición curable por radiación según la reivindicación 7 ó 8, en el que la composición comprende un colorante.
10. Composición curable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la composición curable por radiación es una tinta de inyección curable por radiación.
11. Conjunto de tintas curables por radiación que comprende al menos dos composiciones curables por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10.
12. Método de impresión por inyección de tinta que comprende los pasos de:
- proporcionar una composición curable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, y
  - curar al menos parcialmente la composición curable por radiación.
13. Método de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 12, en el que la composición curable por radiación se aplica sobre un sustrato por impresión flexográfica y que una tinta de inyección se imprime sobre la composición curable por radiación al menos parcialmente curada.
14. Método de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 12, en el que la composición curable por radiación se aplica por chorro sobre un sustrato.
15. Uso de un fotoiniciador polimerizable del Tipo II según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para reducir la cantidad de extraíbles desde una capa curada de una composición curable por radiación.