

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 441**

51 Int. Cl.:

B41M 7/00 (2006.01)

C09D 11/101 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2012** **E 12181849 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016** **EP 2703180**

54 Título: **Líquidos curables por radiación por radicales libres para destintar sustratos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2016

73 Titular/es:

AGFA GRAPHICS NV (100.0%)
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

72 Inventor/es:

LOCCUFIER, JOHAN AUGUST y
SMET, STEFAAN

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 563 441 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

Líquidos curables por radiación por radicales libres para destintar sustratos.

5 Campo de la invención

La presente invención hace referencia a líquidos curables por radiación por radicales libres para destintar sustratos, más particularmente para destintar sustratos impresos con tintas de inyección curables por radiación por radicales libres.

10

Antecedentes de la invención

El desarrollo sostenible es una pauta de crecimiento económico cuyo objetivo es que el consumo de recursos satisfaga las necesidades humanas respetando el medio ambiente, de modo que estas necesidades puedan ser satisfechas no sólo en el presente, sino también durante generaciones venideras. En la industria de impresión en papel, una buena reciclabilidad de los productos impresos es una característica esencial para la sostenibilidad del ciclo del papel para artes gráficas.

15

20

Las tintas curables por radiación permiten la impresión sobre una amplia gama de sustratos, incluyendo sustratos sustancialmente no absorbentes tales como, por ejemplo, materiales de envasado de vidrio y de plástico. La reciclabilidad y la reutilización por destintando de sustratos impresos con tintas curables por radiación han resultado ser más problemáticas que las de sustratos impresos con tintas acuosas o basadas en disolventes.

25

El curado de monómeros y oligómeros curables por radiación sobre sustratos textiles y de papel tiene como resultado una red polimérica enredada con las fibras textiles o de papel, lo que dificulta la separación de las fibras de la red polimérica durante un proceso de reciclaje de papel.

30

En otras ocasiones, es necesario realizar impresiones por inyección de tinta temporales y fácilmente eliminables sobre objetos o sustratos permanentes. Por ejemplo, en una feria de muestras, los anuncios o las direcciones para llegar a un cierto stand se imprimen sobre paredes y suelos de vidrio u hormigón, por lo que deberían ser fáciles de destintar más tarde y volver a ser impresos con anuncios y direcciones para la siguiente feria.

35

Se han dado a conocer ampliamente procesos de destintado de materia impresa con tintas acuosas o basadas en disolventes. Por ejemplo, el documento US 4162186 (DESOTO) da a conocer un proceso de destintado para eliminar tinta y otras sustancias de un papel impreso utilizando una disolución acuosa de destintado que contiene una mezcla de ciertos tensioactivos. En los documentos EP 927277 A (RHONE POULENC), US 5314580 (MAUVIN), US 5401360 (CENTRE TECHNIQUE) y EP 2447414 A (OFFICE2OFFICE) se dan a conocer otros métodos de reciclaje de papel y de tejidos.

40

En general, las tintas curables por UV presentan dificultades durante el destintado del papel impreso por medio de las técnicas convencionales debido a la excesiva resistencia a la hidrólisis de la película de tinta reticulada.

45

El documento 4035320 (UNION CAMP) da a conocer tintas de impresión sin disolventes y curables por radiación que incluyen un producto de reacción de un exceso equivalente de un ácido de tipo acrílico con una clase particular de poliol de poliéster. Aunque para destintar puede emplearse un tratamiento cáustico, la viscosidad de estas tintas de impresión es de aproximadamente 10 Pa.s o superior debido al producto de reacción poliácilato, lo que las hace poco indicadas para aplicaciones de impresión por inyección de tinta.

50

El documento US 4070259 (UCB) da a conocer tintas curables por radiación que se componen fundamentalmente de productos de reacción de Diels-Alder. Es posible mejorar el destintado de un papel impreso con tales tintas curables por UV eligiendo los dienófilos adecuados, tales como aquellos cuyas moléculas contienen radicales fosfito, fosfato o amino o los que se obtienen a partir de polioles de poliéster o de poliéster. El requisito de que la tinta curable por radiación debe estar formada esencialmente por productos de reacción de Diels-Alder limita las opciones para regular propiedades de la tinta tales como la flexibilidad, la resistencia a la abrasión, la viscosidad, etc.

55

60

El documento US 7951267 (NOVOZYMES) da a conocer el uso de ciertas enzimas lipolíticas, tales como las cutinasas y las lipasas, a efectos de destintado. El tratamiento enzimático requiere un pH neutro de entre aproximadamente 6 y 8 para que se conserve la integridad de las enzimas. Sin embargo, resultaría ventajoso poder usar en su lugar el tratamiento cáustico común para reciclar papel a partir de materia impresa con tintas acuosas o basadas en disolventes y para evitar el uso de costosas enzimas.

65

También se utilizan a menudo tintas curables por radiación en aplicaciones para exteriores, luego sería preferible que no se produjese ninguna hidrólisis de una materia impresa curada por radiación con un pH neutro o ácido, i.e. el ocasionado por la lluvia normal y la lluvia ácida.

Por lo tanto, son necesarias composiciones curables por radiación que permitan el destintado de una amplia gama

de sustratos, incluyendo el papel, los sustratos sustancialmente no absorbentes tales como el vidrio y el metal y los sustratos poliméricos.

Resumen de la invención

5 Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, realizaciones preferidas de la presente invención proporcionan un líquido curable por radicales libres tal y como se reivindica en la reivindicación 1.

10 Se ha descubierto, sorprendentemente, que se puede conseguir un destintado sencillo de sustratos impresos con tinta curable por radiación utilizando monómeros y oligómeros específicos que incluyen un grupo alcalinamente hidrolizable que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables por radicales libres del monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable.

15 Otros objetos de la presente invención se harán evidentes en la siguiente descripción.

Definiciones

20 El término "monofuncional" significa que el monómero u oligómero incluye un solo grupo polimerizable por radicales libres.

El término "difuncional" significa que el monómero u oligómero incluye dos grupos polimerizables por radicales libres.

25 El término "polifuncional" significa que el monómero u oligómero incluye más de dos grupos polimerizables por radicales libres.

30 El término "alquilo" hace referencia a todas las variantes posibles de cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir un grupo metilo y un grupo etile, 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.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₆.

35 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquenilo C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquinilo C₁ a C₆.

40 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo fenilo o naftilo que incluye uno, dos o más grupos alquilo C₁ a C₆.

45 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C₇ a C₂₀ que incluye un grupo fenilo o naftilo.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo arilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo fenilo o naftilo.

50 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un anillo pentagonal o hexagonal sustituido por uno, dos o tres átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno, átomos de azufre, átomos de selenio o combinaciones de los mismos.

55 El término "sustituido", en p.ej. un grupo alquilo sustituido, significa que el grupo alquilo puede ser sustituido por otros átomos que los que suelen estar presentes en tal grupo, es decir carbono y hidrógeno. Por ejemplo, un grupo alquilo sustituido puede incluir un átomo de halógeno o un grupo tiol. Un grupo alquilo no sustituido contiene sólo átomos de carbono y átomos de hidrógeno.

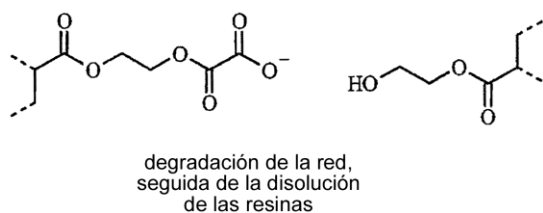
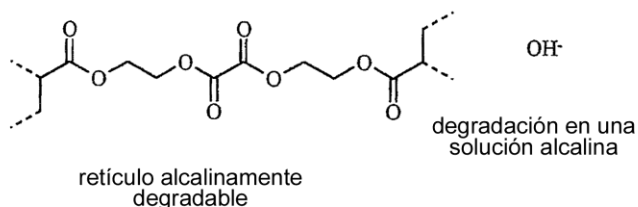
60 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido, un grupo alquenilo sustituido, un grupo alquinilo sustituido, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo sustituido, un grupo arilo sustituido y un grupo heteroarilo sustituido son preferiblemente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consta de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc.-butil, éster, amida, éter, tioéter, cetona, aldehído, sulfóxido, sulfona, éster de sulfonato, sulfonamida, -Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN y -NO₂.

Líquidos curables por radicales libres

65 En una realización preferida de la presente invención, el líquido curable por radiación por radicales libres contiene: a)

un fotoiniciador, y b) un monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable, en el que el grupo alcalinamente hidrolizable es un grupo oxalato que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables por radicales libres del monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable.

5 El concepto de la presente invención se basa en un rediseño de la química clásica de los acrilatos con el fin de obtener una red alcalinamente degradable. Los grupos oxalato han demostrado ser los más eficaces como grupos alcalinamente hidrolizables para desintegrar una red polimérica reticulada.



10 En una realización preferida, el líquido curable por radicales libres se emplea como imprimación y puede formar una capa curada transparente, traslúcida u opaca (p. ej. blanca) sobre un sustrato. A continuación, pueden imprimirse tintas curables por radiación, preferiblemente tintas de inyección curables por radiación, sobre la capa al menos parcialmente curada del líquido curable por radicales libres. Estas tintas curables por radiación pueden ser tintas curables por radiación normales, pero también son preferiblemente tintas curables por radiación que contienen un fotoiniciador y un monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable que está situado en la

15 cadena atómica entre dos grupos polimerizables por radicales libres del monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable. La aplicación de un líquido curable por radicales libres incoloro o blanco sobre un

20 sustrato poroso textil o de papel puede hacer que el sustrato textil o de papel se vuelva sustancialmente no absorbente para la tinta curable por radiación, evitándose así que la fibras textiles o de papel se enreden con la red polimérica de la tinta curable por radiación impresa sobre las mismas. Esto permite que la tinta curada por radiación sea fácil de eliminar y se obtengan al mismo tiempo sustratos y fibras textiles y de papel "puros".

25 El líquido curable por radicales libres también puede aplicarse como una capa de barniz, p. ej. sobre una capa de tinta (de inyección) curable por radiación. También es posible realizar una combinación de imprimación y barniz a partir de líquido curable por radiación por radicales libres según la invención.

30 En una realización preferida, el líquido curable por radiación por radicales libres es un líquido curable por radiación por radicales libres que puede eyectarse mediante un cabezal de impresión por inyección de tinta.

35 En una realización preferida, el líquido curable por radiación por radicales libres incluye un colorante. Tal líquido curable por radiación por radicales libres suele denominarse tinta curable por radiación por radicales libres. A efectos de claridad, cualquier referencia en lo que resta del presente documento a líquidos curables por radiación por radicales libres incluye las tintas curables por radiación por radicales libres y además, más específicamente, las tintas de inyección curables por radiación por radicales libres.

40 El colorante en la tinta (de inyección) curable por radiación por radicales libres puede ser un tinte, pero es preferiblemente un pigmento. La tinta curable por radiación pigmentada contiene preferiblemente un dispersante, más preferiblemente un dispersante polimérico, para dispersar el pigmento. La tinta curable por radiación pigmentada puede contener un sinergista de dispersión para mejorar la calidad de la dispersión y la estabilidad de la tinta.

45 La ventaja de usar pigmentos en vez de tintes es que se reducen los problemas de reciclaje, p. ej. los tintes tienden a pegarse a las fibras de papel, lo que se traduce en una menor calidad del papel reciclado. Si el sustrato se emplea como material de envasado para alimentos, entonces los pigmentos normalmente no plantean problemas de migración, a diferencia de los tintes, que a veces pueden migrar y pasar a la comida, dando lugar a problemas de seguridad alimentaria o de carácter organoléptico.

Los líquidos y tintas curables por radiación de la presente invención son composiciones polimerizables por radicales libres. En sistemas de impresión por inyección de tinta a escala industrial se ha visto que las tintas de inyección catiónicamente curables plantean problemas de fiabilidad de eyección debido a la luz ultravioleta parásita. La luz ultravioleta parásita que incide sobre la placa de boquillas de un cabezal de impresión por inyección de tinta provoca el fallo de las boquillas ya que la tinta curada en la boquilla acaba por obstruirla. A diferencia de una tinta curable por radicales libres en la que las especies de radical tienen una vida mucho más corta, la tinta catiónicamente curable sigue curándose una vez que la luz ultravioleta ha generado una especie ácida en la boquilla.

Preferiblemente, la tinta (de inyección) curable por radiación es parte de un conjunto de tintas (de inyección) curables por radiación. Preferiblemente, tal 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. Asimismo, el conjunto de tintas CMYK puede ampliarse mediante la combinación de tintas (de inyección) de densidad total y de baja densidad. La combinación de tintas oscuras y claras y/o tintas negras y grises permite mejorar la calidad de la imagen al reducir la granulación.

En una realización, se utiliza un líquido curable por radicales libres que incluye un pigmento blanco, más preferiblemente un pigmento inorgánico con un índice de refracción mayor que 1,60. La ventaja de añadir el pigmento blanco a una tinta de inyección curable por radiación es que pueden obtenerse imágenes de colores vibrantes de alta resolución. Al emplearse una tinta de inyección curable por radiación blanca en vez de una imprimación de líquido curable por radicales libres blanca, el fondo blanco se puede aplicar con gran resolución. La tinta de inyección curable por radiación blanca puede aplicarse sobre una capa de imprimación al menos parcialmente curada o sobre las tintas de inyección curables por radiación de color. En el segundo caso, la imagen de color se ve a través de una capa de imprimación transparente y una película polimérica, p. ej. una película de PET transparente.

En una realización preferida, el fotoiniciador en el líquido curable por radiación por radicales libres es un fotoiniciador polimérico o polimerizable. Esto es especialmente ventajoso a la hora de minimizar los riesgos para la salud en aplicaciones de envasado de alimentos.

En una realización preferida, el líquido o la tinta (de inyección) curable por radiación por radicales libres incluye uno o más iniciadores seleccionados del grupo que consta de iniciadores difuncionales o multifuncionales no poliméricos, iniciadores oligoméricos, iniciadores poliméricos y iniciadores polimerizables, en el que la composición polimerizable del líquido o de la tinta (de inyección) curable por radiación consta esencialmente de:

- a) 25-100% en peso de uno o más compuestos polimerizables A que comprenden al menos un grupo acrilato y al menos un grupo viniléter,
- b) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables B seleccionado(s) del grupo que consiste en acrilatos monofuncionales y acrilatos difuncionales, y
- c) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables C seleccionado(s) del grupo que consiste en acrilatos trifuncionales, acrilatos tetrafuncionales, acrilatos pentafuncionales y acrilatos hexafuncionales, con la condición de que si el porcentaje en peso de los compuestos B es $> 24\%$ en peso, el porcentaje en peso de los compuestos C sea $> 1\%$ en peso, y en el que todos los porcentajes en peso de A, B y C están basados en el peso total de la composición polimerizable.

En una realización más preferida del líquido o de la tinta (de inyección) curable por radiación mencionado/a anteriormente, el fotoiniciador en el líquido curable por radiación por radicales libres es un fotoiniciador polimérico o polimerizable.

La tensión superficial estática de un líquido curable por radiación por radicales libres expulsable por chorro es preferiblemente de entre 20 y 40 mN/m, más preferiblemente de entre 22 y 35 mN/m. Preferiblemente, es de 20 mN/m o superior desde el punto de vista de la capacidad de impresión mediante una tinta de inyección curable por radiación y, preferiblemente, no es superior a 30 mN/m desde el punto de vista de la humectabilidad.

El líquido curable por radiación por radicales libres expulsable por chorro contiene además, preferiblemente, al menos un tensioactivo para que la tensión superficial dinámica no sea mayor que 30 mN/m medida por tensiometría de presión de burbuja máxima a una edad superficial de 50 ms y a 25°C.

Para obtener una buena capacidad de eyección y una impresión por inyección de tinta rápida, la viscosidad del líquido curable por radiación por radicales libres expulsable por chorro a una temperatura de 45°C es preferiblemente inferior a 30 mPa.s, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y lo más preferiblemente entre 1 y 10 mPa.s, todo ello a una velocidad de cizallamiento de 30 s^{-1} . Una temperatura de eyección preferida está comprendida entre 10 y 70°C, más preferiblemente entre 25 y 50°C y lo más preferiblemente entre 35 y 45°C.

El líquido curable por radiación por radicales libres puede incluir monómeros u oligómeros que no incluyen un grupo alcalinamente hidrolizable. Con el fin de conseguir un destintado rápido, el líquido curable por radiación por radicales

libres incluye preferiblemente al menos un 15% en peso, más preferiblemente al menos un 25% en peso, con respecto al peso total del líquido curable por radiación por radicales libres, de un monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables por radicales libres del monómero u oligómero.

5 En una realización preferida, los monómeros y oligómeros en el líquido curable por radiación por radicales libres constan esencialmente de monómeros u oligómeros que incluyen un grupo alcalinamente hidrolizable, preferiblemente un grupo alcalinamente hidrolizable que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables por radicales libres del monómero u oligómero, y lo más preferiblemente un grupo oxalato alcalinamente hidrolizable que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables por radicales libres del monómero u oligómero.

10 En una realización preferida, el monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables por radicales libres del monómero u oligómero es un monómero u oligómero difuncional. Más preferiblemente, los uno o más monómeros u oligómeros que incluyen un grupo alcalinamente hidrolizable que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables por radicales libres del monómero u oligómero que está presente en el líquido curable por radiación por radicales libres constan de monómeros u oligómeros difuncionales.

20 Monómeros y oligómeros que incluyen un grupo alcalinamente hidrolizable

El grupo alcalinamente hidrolizable es preferiblemente un grupo oxalato que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables por radicales libres del monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable.

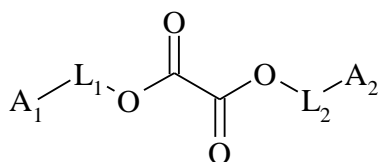
25 En una realización preferida, el grupo alcalinamente hidrolizable forma un grupo ácido o una sal del mismo por hidrólisis en una solución al 2% de NaOH a 85°C, preferiblemente dentro de 30 minutos, más preferiblemente dentro de 15 minutos y lo más preferiblemente dentro de 8 minutos. Esto puede verificarse, por ejemplo, por titulación a una temperatura de 20°C. De manera alternativa pueden llevarse a cabo métodos de análisis químico comúnmente conocidos por los expertos en la técnica, tales como, por ejemplo, el análisis GC-MS, el análisis LC-MS, H-NMR y C-NMR.

30 En una realización preferida del líquido curable por radiación por radicales libres, los dos grupos polimerizables por radicales libres se seleccionan independientemente del grupo que consta de un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo acrilamida, un grupo metacrilamida, un grupo estireno, un grupo maleato, un grupo fumarato, un grupo itaconato, un grupo viniléter, un grupo viniléster, un grupo éter alílico y un grupo éster alílico.

35 En una realización más preferida del líquido curable por radicales libres, el monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable incluye al menos un grupo polimerizable por radicales libres seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato, un grupo metacrilato y un grupo viniléter.

40 En una realización aún más preferida del líquido curable por radicales libres, todos los grupos polimerizables por radicales libres del monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable se seleccionan del grupo que consta de un grupo acrilato, un grupo metacrilato y un grupo viniléter.

45 En una realización preferida del líquido curable por radiación por radicales libres, el monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable se representa por la Fórmula (I):



Fórmula (I),

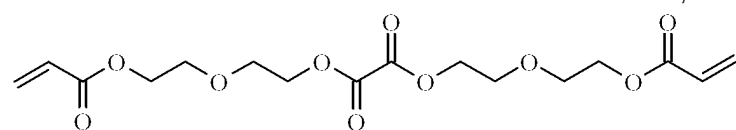
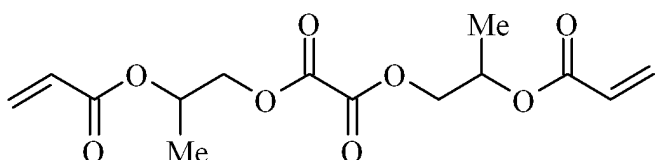
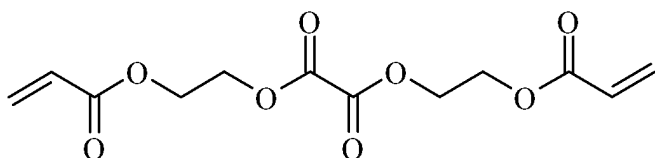
50 en la que A₁ y A₂ se seleccionan independientemente del grupo que consta de un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo acrilamida, un grupo metacrilamida, un grupo estireno, un grupo maleato, un grupo fumarato, un grupo itaconato, un grupo viniléter, un grupo viniléster, un grupo éter alílico y un grupo éster alílico, L₁ y L₂ representan independientemente un grupo de enlace que comprende 2 a 10 átomos de carbono.

55 En una realización más preferida del monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable representado por la Fórmula (I), cada uno de A₁ y A₂ se selecciona del grupo que consta de un grupo acrilato, un grupo metacrilato y un grupo viniléter, lo más preferiblemente A₁ y A₂ ambos representan un grupo acrilato.

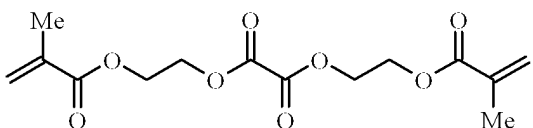
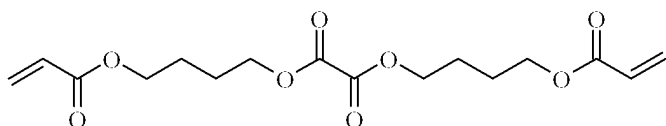
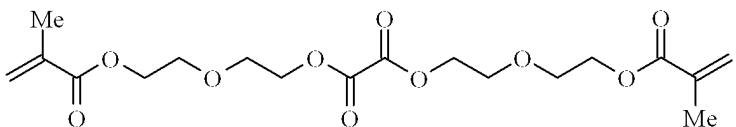
60 En una realización más preferida del monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable

representado por la Fórmula (I), L₁ y L₂ representan independientemente un grupo de enlace seleccionado del grupo que consta de una cadena $-(CH_2)_n-$ (n = 2 a 10), una cadena $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ (n = 1 a 5) y una cadena $-(CH_2-CH_2-CH_2-O)_n-$ (n = 1 a 3).

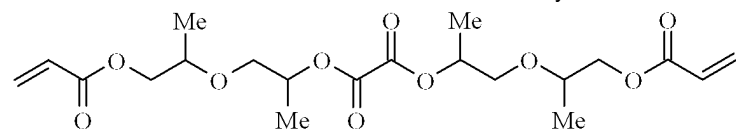
- 5 En una realización preferida del líquido curable por radiación por radicales libres, el monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable se selecciona del grupo que consta de:



10



y



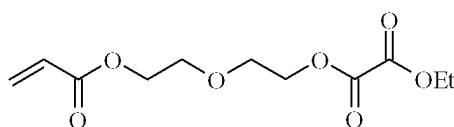
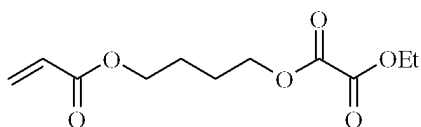
15

El líquido curable por radiación por radicales libres también puede incluir un monómero u oligómero que tiene un grupo alcalinamente hidrolizable como grupo terminal. Estos monómeros y oligómeros que no tienen un grupo alcalinamente hidrolizable que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables por radicales libres, p. ej. monómeros y oligómeros monofuncionales, no participan en la desintegración de la red polimérica, pero todavía contribuyen a la velocidad de destintado debido a la formación de un grupo iónico que posibilita la dispersión.

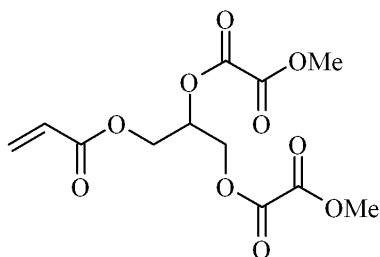
20

Monómeros y oligómeros preferidos que incluyen un grupo alcalinamente hidrolizable como grupo terminal se seleccionan del grupo que consta de:

25



y



Otros monómeros y oligómeros

5 Cualquier monómero u oligómero polimerizable por radicales libres puede usarse adicionalmente al monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable. 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 las composiciones y tintas curables por radiación puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros

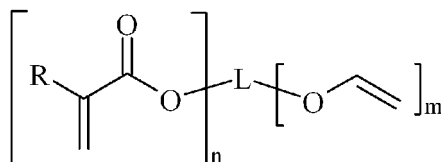
Los monómeros y oligómeros utilizados, especialmente para aplicaciones de envasado de alimentos, son preferiblemente compuestos purificados sin impurezas, o con una cantidad mínima de ellas, y más particularmente sin impurezas tóxicas o carcinogénicas. Las impurezas suelen ser compuestos derivados generados 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.

En los párrafos [0106] a [0115] del documento EP 1911814 A (AGFA) figura una lista de los monómeros y oligómeros particularmente preferidos.

Para conseguir velocidades de impresión elevadas, se utilizan monómeros de baja viscosidad para que el líquido curable por radiación por radicales libres expulsable por chorro pueda tener una baja viscosidad. Un monómero de baja viscosidad comúnmente utilizado es el (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo. Sin embargo, la impresión por inyección de tinta a escala industrial también requiere una elevada fiabilidad que permita la incorporación del sistema de impresión por inyección de tinta a una cadena de fabricación.

Preferiblemente, el líquido y/o la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres incluyen un monómero de (met)acrilato de viniléter. Los monómeros de (met)acrilato de viniléter permiten preparar composiciones curables por radiación de viscosidad extremadamente baja.

El monómero de (met)acrilato de viniléter es preferiblemente representado por la Fórmula (II):



Fórmula (II)

35 en la que
R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,
L representa un grupo de enlace que comprende al menos un átomo de carbono, y
n y m representan independientemente un valor de 1 a 5.

El líquido curable por radiación por radicales libres incluye preferiblemente acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)-etilo como monómero de (met)acrilato de viniléter.

En una realización preferida, la cantidad del monómero de (met)acrilato de viniléter en el líquido curable por radicales libres es de entre el 20% en peso y el 90% en peso, más preferiblemente de entre el 25% en peso y el 80% en peso y lo más preferiblemente de entre el 30% en peso y el 70% en peso, todo con respecto al peso total del líquido curable por radicales libres.

Se descubrió que un recipiente de acrilato de tetrahidrofurfurilo mantenido a 40°C durante 100 horas perdió un 40% de su peso. Los cabezales de impresión en el método de la presente invención operan preferiblemente a

temperaturas de entre 35°C y 45°C. Una elevada evaporación de (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo de una boquilla de cabezal de impresión durante un modo en reposo de la impresora de inyección de tinta da lugar a un aumento inadmisiblemente de la viscosidad de la tinta de inyección en el cabezal de impresión y posteriormente a fallos de eyección del cabezal de impresión (mala latencia). En el líquido curable por radiación por radicales libres y en las tintas de inyección curables por radiación se emplean preferiblemente monómeros de baja viscosidad que presentan tasas de evaporación reducidas, tales como los (met)acrilatos de viniléter. Por ejemplo, el acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo (VEEA) mantenido a 40°C durante 100 horas pierde únicamente un 8% de su peso.

En una realización preferida, los monómeros en la tinta de inyección curable por radiación que tienen una viscosidad inferior a 15 mPa.s a 45°C y a una velocidad de cizallamiento de 30 s⁻¹ pierden menos de un 15% de su peso cuando se mantienen a 40°C durante 100 horas en un recipiente cúbico abierto.

Otra ventaja del VEEA es que es un monómero bifuncional que tiene dos grupos polimerizables distintos, concretamente un grupo acrilato y un grupo éter. Esto permite controlar mejor la tasa de polimerización, gracias a lo cual se reduce la cantidad de monómero migrable y extraíble. Esto reduce los riesgos para la salud de los operadores de impresoras de inyección de tinta o permite la impresión de p. ej. materiales de envasado de alimentos que estén sometidos a estrictas normas de seguridad.

En una realización preferida, la tinta de inyección curable por radiación o el líquido curable por radicales libres incluye un monómero u oligómero que incluye al menos un grupo acrilato y al menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consta de un grupo éter alílico, un grupo éster alílico, un grupo carbonato alílico, un grupo viniléter, un grupo viniléster, un grupo vinilcarbonato, un grupo fumarato y un grupo maleato. En el documento EP 2053101 A (AGFA) se divulgan ejemplos preferidos de monómeros y oligómeros.

El líquido curable por radiación por radicales libres incluye preferiblemente entre el 60% en peso y el 95% en peso de compuestos polimerizables, más preferiblemente entre el 70% en peso y el 90% en peso de compuestos polimerizables con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación. Un barniz puede contener hasta el 99% en peso de compuestos polimerizables con respecto al peso total del barniz curable por radiación.

30 Fotoiniciadores

El líquido curable por radiación por radicales libres contiene al menos un fotoiniciador, pero puede contener un sistema de fotoiniciadores que incluye una multitud de fotoiniciadores y/o co-iniciadores.

El fotoiniciador en el líquido curable por radicales libres es un iniciador de radicales libres, más específicamente un iniciador Norrish de tipo I o un iniciador Norrish de tipo II. Un fotoiniciador de radicales libres es un compuesto químico que inicia la polimerización de monómeros u oligómeros cuando se expone a radiación actínica mediante la formación de un radical libre. 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 co-iniciador o sinergista de polimerización. Tanto los fotoiniciadores de tipo I como los de tipo II pueden emplearse en la presente invención solos o combinados.

45 En CRIVELLO, J.V., et al. VOLUME III: *Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerisation and Anionic Photopolymerisation*, 2ª edición, editado por BRADLEY, G., Londres, Reino Unido: John Wiley and Sons Ltd, 1998. págs. 287-294, se describen fotoiniciadores adecuados.

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

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

65 Para una tinta de inyección curable por radiación o un líquido curable por radicales libres de baja difusión, el fotoiniciador es preferiblemente lo que se denomina un fotoiniciador de difusión con impedimento. Un fotoiniciador de difusión con impedimento es un fotoiniciador que presenta una movilidad muy inferior en una capa curada de la tinta o del líquido curable por radicales libres que un fotoiniciador monofuncional, como por ejemplo benzofenona. Pueden

emplearse varios métodos para reducir la movilidad del fotoiniciador. Uno de ellos consiste en aumentar el peso molecular del fotoiniciador con el fin de reducir la velocidad de difusión, por ejemplo fotoiniciadores poliméricos. Otro de ellos es aumentar su reactividad con el fin de integrarlo en la red de polimerización, por ejemplo, emplear fotoiniciadores multifuncionales (que comprenden 2, 3 o más grupos fotoiniciadores) y fotoiniciadores polimerizables.

5 El fotoiniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente del grupo que consta de fotoiniciadores multifuncionales no poliméricos, fotoiniciadores oligoméricos o poliméricos y fotoiniciadores polimerizables. Los fotoiniciadores di- o multifuncionales no poliméricos se consideran tener un peso molecular de entre 300 y 900 Dalton. Los fotoiniciadores monofuncionales no polimerizables con un peso molecular en este rango no son
10 fotoiniciadores de difusión con impedimento. Lo más preferiblemente, el fotoiniciador de difusión con impedimento es un fotoiniciador polimerizable o un fotoiniciador polimérico.

Un fotoiniciador de difusión con impedimento preferido contiene uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un fotoiniciador del tipo Norrish I seleccionado del grupo que consta de benzoinéteres, bencil cetales, α,α -dialcoxiacetofenonas, α -hidroxialquilfenonas, α -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, α -haloacetonas, α -halosulfonas y fenilgloxalatos.

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

Otros fotoiniciadores de difusión con impedimento adecuados son descritos en EP 2065362 A (AGFA) en los párrafos [0074] y [0075] para fotoiniciadores difuncionales y multifuncionales, en los párrafos [0077] a [0080] para fotoiniciadores poliméricos y en los párrafos [0081] a [0083] para fotoiniciadores polimerizables.

25 Otros fotoiniciadores polimerizables preferidos son aquellos descritos en el documento EP 2161264 A (AGFA). Una cantidad preferida de fotoiniciador es de entre el 0 y el 50% en peso, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 20% en peso y lo más preferiblemente de entre el 0,3 y el 15% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación. Preferiblemente, la tinta de inyección curable por radiación también contiene un iniciador. El iniciador típicamente inicia la reacción de polimerización. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activar que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar un polímero.

35 El fotoiniciador en la tinta de inyección curable o el líquido curable por radicales libres es un iniciador de radicales libres, más específicamente un iniciador Norrish de tipo I o un iniciador Norrish de tipo II. Un fotoiniciador de radicales libres es un compuesto químico que inicia la polimerización de monómeros y oligómeros cuando se expone a radiación actínica mediante la formación de un radical libre. 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
40 de un segundo compuesto que se convierte en el verdadero radical libre iniciador. Este segundo compuesto se denomina co-iniciador o sinergista de polimerización. Tanto los fotoiniciadores de tipo I como los de tipo II pueden emplearse en la presente invención solos o combinados

45 En CRIVELLO, J.V., et al. VOLUME III: *Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerisation and Anionic Photopolymerisation*, 2ª edición, editado por BRADLEY, G., Londres, Reino Unido: John Wiley and Sons Ltd, 1998. págs. 287-294, se describen fotoiniciadores adecuados.

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

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

65 Para un líquido curable por radiación por radicales libres de baja difusión, el fotoiniciador es preferiblemente lo que se denomina un fotoiniciador de difusión con impedimento. Un fotoiniciador de difusión con impedimento es un fotoiniciador que presenta una movilidad muy inferior en una capa curada del líquido curable por radicales libres o de la tinta que un fotoiniciador monofuncional, como por ejemplo benzofenona. Pueden emplearse varios métodos para reducir la movilidad del fotoiniciador. Uno de ellos consiste en aumentar el peso molecular del fotoiniciador con el fin

de reducir la velocidad de difusión, por ejemplo fotoiniciadores poliméricos. Otro de ellos es aumentar su reactividad con el fin de integrarlo en la red de polimerización, por ejemplo, emplear fotoiniciadores multifuncionales (que comprenden 2, 3 o más grupos fotoiniciadores) y fotoiniciadores polimerizables.

5 El fotoiniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente del grupo que consta de fotoiniciadores multifuncionales no poliméricos, fotoiniciadores oligoméricos o poliméricos y fotoiniciadores polimerizables. Los fotoiniciadores di- o multifuncionales no poliméricos se consideran tener un peso molecular de entre 300 y 900 Dalton. Los fotoiniciadores monofuncionales no polimerizables con un peso molecular en este rango no son
10 un fotoiniciador polimerizable o un fotoiniciador polimérico.

Un fotoiniciador de difusión con impedimento preferido contiene uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un fotoiniciador del tipo Norrish I seleccionado del grupo que consta de benzoinéteres, bencil cetales, α,α -dialcoxiacetofenonas, α -hidroxialquilfenonas, α -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina,
15 α -haloacetonas, α -halosulfonas y fenilglioxalatos.

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

20 Otros fotoiniciadores de difusión con impedimento adecuados son descritos en EP 2065362 A (AGFA) en los párrafos [0074] y [0075] para fotoiniciadores difuncionales y multifuncionales, en los párrafos [0077] a [0080] para fotoiniciadores poliméricos y en los párrafos [0081] a [0083] para fotoiniciadores polimerizables.

25 Otros fotoiniciadores polimerizables preferidos son aquellos descritos en el documento EP 2161264 A (AGFA). Una cantidad preferida de fotoiniciador es de entre el 0 y el 50% en peso, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 20% en peso y lo más preferiblemente de entre el 0,3 y el 15% en peso con respecto al peso total del líquido curable por radiación por radicales libres.

30 En una realización muy preferida, el líquido curable por radiación por radicales libres comprende un fotoiniciador de tioxantona polimerizable o polimérico y un fotoiniciador de polimerización basado en óxido de acilfosfina, más preferiblemente un fotoiniciador basado en óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina.

35 Fotoiniciadores como el fotoiniciador óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina son monofuncionales, pero están permitidos por la ordenanza suiza SR 817.023.21 sobre Objetos y Materiales debido a su extremadamente bajo nivel de toxicidad.

Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, el líquido curable por radiación por radicales libres puede contener, además, co-iniciadores. Ejemplos adecuados de co-iniciadores pueden categorizarse en tres grupos:

40 (1) aminas alifáticas terciarias tales como metildietanolamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, trietilamina y N-metilmorfolina,
(2) aminas aromáticas tales como amilparadimetilaminobenzoato, 2-n-butoxietyl-4-(dimetilamino) benzoato, 2-(dimetilamino)etilbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato y 2-etilhexil-4-(dimetilamino)benzoato, y
45 (3) aminas (met)acriladas tales como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por ejemplo dietilaminoetilacrilato) o N-morfolinoalquil-(met)acrilatos (por ejemplo N-morfolinoetil-acrilato).
Se prefieren aminobenzoatos como co-iniciadores.

50 Cuando se utilizan uno o más co-iniciadores en la tinta de inyección curable por radiación o en el líquido curable por radicales libres, estos co-iniciadores son preferiblemente, por razones de seguridad, co-iniciadores de difusión con impedimento.

Un co-iniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente del grupo que consta de co-iniciadores di- o multifuncionales no poliméricos, co-iniciadores oligoméricos o poliméricos y co-iniciadores polimerizables. Más preferiblemente, el co-iniciador de difusión con impedimento se selecciona del grupo que consta de co-iniciadores poliméricos y co-iniciadores polimerizables. Lo más preferiblemente, el co-iniciador de difusión con impedimento es un co-iniciador polimerizable que comprende al menos un grupo (met)acrilato, más preferiblemente al menos un grupo acrilato.

60 Preferiblemente, el líquido curable por radiación por radicales libres contiene un co-iniciador polimerizable o polimérico basado en amina terciaria.

Algunos co-iniciadores de difusión con impedimento preferidos son los co-iniciadores polimerizables descritos en EP 2053101 A (AGFA) en los párrafos [0088] y [0097].

65 Co-iniciadores de difusión con impedimento preferidos poseen una arquitectura polimérica dendrítica, más preferiblemente una arquitectura polimérica hiperramificada. Algunos co-iniciadores poliméricos hiperramificados

preferidos se describen en el documento US 2006014848 A (AGFA).

5 Preferiblemente, la cantidad preferida del iniciador (de difusión con impedimento) en el líquido curable por radiación por radicales libres es de entre el 0,1 y el 50% en peso con respecto al peso total de la tinta, más preferiblemente de entre el 0,5 y el 25% en peso con respecto al peso total de la tinta y lo más preferiblemente de entre el 1 y el 15% en peso con respecto al peso total del líquido curable por radiación por radicales libres.

Inhibidores de polimerización

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

15 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.

20 Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización puede reducir la sensibilidad de la tinta al curado, es preferible que se determine la cantidad capaz de evitar la polimerización antes del mezclado. Preferiblemente, la cantidad de un inhibidor de polimerización es inferior al 2% en peso con respecto al peso total del líquido curable por radicales libres o de la tinta (de inyección).

Colorantes

25 El colorante en la tinta (de inyección) curable por radiación puede ser un tinte, pero es preferiblemente un pigmento. 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 y estabilidad de la tinta.

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

35 Pigmentos preferidos se describen en los párrafos [0128] a [0138] del documento WO 2008/074548 (AGFA).

40 Entre los pigmentos particularmente preferidos se incluyen, como pigmentos de color rojo o magenta, Pigment Red 3, 5, 19, 22, 31, 38, 43, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 48:5, 49:1, 53:1, 57:1, 57:2, 58:4, 63:1, 81, 81:1, 81:2, 81:3, 81:4, 88, 104, 108, 112, 122, 123, 144, 146, 149, 166, 168, 169, 170, 177, 178, 179, 184, 185, 208, 216, 226, 257, Pigment Violet 3, 19, 23, 29, 30, 37, 50, 88, Pigment Orange 13, 16, 20, 36, como pigmentos de color azul o cianógeno, Pigment Blue 1, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 17-1, 22, 27, 28, 29, 36, 60, como pigmentos de color verde, Pigment Green 7, 26, 36, 50, como pigmentos de color amarillo, Pigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 17, 34, 35, 37, 55, 74, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 108, 109, 110, 137, 138, 139, 153, 154, 155, 157, 166, 167, 168, 180, 185, 193, como pigmentos de color negro, Pigment Black 7, 28, 26, y como pigmentos de color blanco, Pigment White 6, 18 y 21.

50 También pueden utilizarse cristales mixtos. 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.

60 También es posible utilizar mezclas de pigmentos. Por ejemplo, la tinta de inyección curable por radiación incluye un pigmento negro y al menos un pigmento seleccionado de entre el grupo formado por un pigmento azul, un pigmento cian, un pigmento magenta y un pigmento rojo. Se vio que una tinta de inyección negra de este tipo era más legible y escaneable sobre un sustrato transparente.

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

El tamaño medio en número de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 y 1 μm , más preferiblemente de entre 0,070 y 0,300 μm y particularmente preferiblemente de entre 0,080 y 0,200 μm . Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento no supera los 0,200 μm . Un tamaño de partícula medio inferior a 0,050 μm es menos deseable a causa de la disminución de la solidez a la luz, aunque principalmente lo es también porque las partículas de pigmento de tamaño muy reducido o las moléculas de pigmento individuales de las mismas siguen presentando la posibilidad de extracción en las aplicaciones de envasado de alimentos. El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento se determina con un Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta se diluye 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.

Sin embargo, en el caso de tintas de inyección de pigmento blanco, el diámetro medio en número de partícula del pigmento blanco 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.

La Tabla 2 en el párrafo [0116] del documento WO 2008/074548 (AGFA) describe pigmentos blancos adecuados. El pigmento blanco es preferiblemente un pigmento con un índice de refracción superior a 1,60. Los pigmentos blancos pueden emplearse individualmente o en combinación. Para el pigmento con un índice de refracción superior a 1,60 se emplea preferiblemente dióxido de titanio. En los párrafos [0117] y [0118] del documento WO 2008/074548 (AGFA) se describen pigmentos de dióxido de titanio preferidos.

Preferiblemente, los pigmentos están presentes en una proporción del 0,01 al 15% en peso, más preferiblemente en una proporción del 0,05 al 10% en peso y lo más preferiblemente en una proporción del 0,1 al 8% en peso con respecto al peso total de la dispersión de pigmento. Para las dispersiones de pigmento blanco, el pigmento blanco está presente, preferiblemente, en una proporción del 3% al 40%, más preferiblemente en una proporción del 5% al 35% en peso con respecto al peso de la dispersión de pigmento. Una proporción inferior al 3% en peso no permite obtener la potencia de cobertura suficiente y normalmente presenta una estabilidad de almacenamiento y una capacidad de eyección muy deficientes.

Dispersantes poliméricos

Preferiblemente, la tinta de inyección pigmentada curable por radiación y el líquido pigmentado curable por radicales libres contienen un dispersante, más preferiblemente un dispersante polimérico, para dispersar el pigmento. La tinta de inyección pigmentada curable por radiación puede contener un sinergista de dispersión para mejorar la calidad y estabilidad de la tinta.

Los dispersantes poliméricos adecuados 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. Preferiblemente, los dispersantes copoliméricos presentan las siguientes composiciones de polímero:

- monómeros polimerizados estadísticamente (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", más concretamente en los párrafos [0064] a [0070] y [0074] a [0077] del documento EP 1911814 A (AGFA) se muestra una lista de dispersantes poliméricos adecuados.

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular promedio en número M_n 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.

5 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:

- 10
- dispersantes DISPERBYK™, disponibles a través de BYK CHEMIE GMBH,
 - dispersantes SOLSPERSE™, disponibles a través de NOVEON,
 - dispersantes TEGO™ DISPERS™, de EVONIK,
 - dispersantes EDAPLAN™, de MÜNZING CHEMIE,
 - 15 • 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.

20 Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos incluyen los dispersantes Solsperser™, de NOVEON, los dispersantes Efsa™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC, y los dispersantes Disperbyk™, de BYK CHEMIE GMBH. Los dispersantes particularmente preferidos son Solsperser™ 32000, 35000 y 39000, de NOVEON. El dispersante polimérico se utiliza, preferiblemente, en una proporción del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200% en peso y lo más preferiblemente del 50 al 90% en peso con respecto al peso del pigmento.

Agentes tensioactivos

30 Los líquidos curables por radicales libres y las tintas (de inyección) curables por radiación pueden contener al menos un agente tensioactivo. El tensioactivo puede ser aniónico, catiónico, no iónico o zwitteriónico y suele añadirse en una cantidad total inferior al 3% en peso con respecto al peso total de la tinta y, particularmente, en una cantidad total inferior al 1% en peso con respecto al peso total del líquido curable por radicales libres o de la tinta (de inyección).

35 Los tensioactivos adecuados 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, dodecilsulfonato 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.).

45 Tensioactivos preferidos se seleccionan entre tensioactivos de flúor (tales como hidrocarburos fluorados) y tensioactivos de silicona. Los tensioactivos de silicona son típicamente siloxanos y pueden ser alcoxilados, modificados con poliéter, hidroxifuncionales modificados con poliéter, modificados con amina, modificados con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de los mismos. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo polidimetilsiloxanos.

50 Entre los tensioactivos de silicona comerciales preferidos se incluyen BYK™ 333 y BYK™ UV3510 de BYK Chemie.

En una realización preferida, el tensioactivo es un compuesto polimerizable.

55 Entre los tensioactivos de silicona polimerizables preferidos se incluye un tensioactivo de silicona (met)acrilatado. Lo más preferiblemente, el tensioactivo de silicona (met)acrilatado es un tensioactivo de silicona acrilatado, porque los acrilatos son más reactivos que los metacrilatos.

En una realización preferida, el tensioactivo de silicona (met)acrilatado es un polidimetilsiloxano (met)acrilatado modificado con poliéter o un polidimetilsiloxano (met)acrilatado modificado con poliéster.

60 Entre los tensioactivos de silicona (met)acrilatados comercialmente disponibles preferidos se incluyen Ebecryl™ 350, un diacrilato de silicona de Cytec, el polidimetilsiloxano acrilatado modificado con poliéter BYK™ UV3500 y BYK™ UV3530, el polidimetilsiloxano acrilatado modificado con poliéster BYK™ UV3570, todos producidos por BYK Chemie, Tego™ Rad 2100, Tego™ Rad 2200N, Tego™ Rad 2250N, Tego™ Rad 2300, Tego™ Rad 2500, Tego™ Rad 2600 y Tego™ Rad 2700, Tego™ RC711 de EVONIK, Silaplane™ FM7711, Silaplane™ FM7721, Silaplane™ FM7731, Silaplane™ FM0711, Silaplane™ FM0721, Silaplane™ FM0725, Silaplane™ TM0701 y Silaplane™

TM0701T, todos producidos por Chisso Corporation, y DMS-R05, DMS-R11, DMS-R18, DMS-R22, DMS-R31, DMS-U21, DBE-U22, SIB1400, RMS-044, RMS-033, RMS-083, UMS-182, UMS-992, UCS-052, RTT-1011 y UTT-1012, todos producidos por Gelest, Inc..

5 Preparación de tintas de inyección

La preparación de tintas de inyección curables por radiación pigmentadas es comúnmente conocido por los expertos en la técnica. En los párrafos [0076] a [0085] del documento WO 2011/069943 (AGFA) se divulgan métodos de preparación preferidos.

10 Métodos de impresión por inyección de tinta

En una realización preferida de la presente invención, un método de impresión por inyección de tinta comprende los pasos de: a) aplicar sobre un sustrato un líquido curable por radiación por radicales libres que contiene un fotoiniciador y un monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable, y b) curar el líquido curable por radiación por radicales libres, en el que el grupo alcalinamente hidrolizable está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables por radicales libres del monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable.

20 En una realización preferida del método de impresión por inyección de tinta, el grupo alcalinamente hidrolizable es un grupo oxalato.

En una realización preferida, el método de impresión por inyección de tinta comprende además la etapa c) que consiste en destintar el sustrato usando un líquido alcalino. Preferiblemente, el líquido alcalino es una solución acuosa que contiene NaOH, KOH, NH₄OH o similares.

El líquido curable por radicales libres puede aplicarse sobre el sustrato mediante cualquier método de recubrimiento adecuado, tal como el revestimiento con cuchilla y el revestimiento por cortina, o mediante métodos de impresión tales como la impresión por inyección de tinta, la flexografía o la impresión de tipo "valve jet".

En una realización preferida, el líquido curable por radiación por radicales libres que contiene un fotoiniciador y un monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable se aplica sobre un sustrato por impresión por inyección de tinta.

35 Si el líquido curable por radicales libres se aplica como imprimación sobre el sustrato, entonces el líquido curable por radicales libres es preferiblemente curado parcialmente. Al curarlo sólo de manera parcial, se observa una mejor adhesión entre el líquido y la tinta de inyección en comparación con un líquido totalmente curado.

En una realización preferida, el método de impresión por inyección de tinta se lleva a cabo usando un conjunto de tintas de inyección que incluye al menos una tinta de inyección cian, una tinta de inyección magenta, una tinta de inyección amarilla y una tinta de inyección negra.

Dispositivos de impresión por inyección de tinta

45 Los líquidos curables por radiación por radicales libres pueden expulsarse por chorro mediante uno o más cabezales de impresión, eyectando pequeñas gotas de una manera controlada a través de boquillas sobre un sustrato que se está moviendo con respecto al cabezal o a los cabezales de impresión

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, sino que pueden emplearse además otros cabezales de impresión por inyección de tinta de otra naturaleza, como los cabezales de tipo continuo.

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 paso único", 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 paso único, los cabezales de impresión por inyección de tinta normalmente permanecen estacionarios y el sustrato se transporta bajo los cabezales de impresión por inyección de tinta.

Dispositivos de curado

Los líquidos curables por radiación por radicales libres expulsables por chorro según la presente invención pueden curarse exponiéndolos a radiación actínica, preferiblemente radiación ultravioleta.

5 En la impresión por inyección de tinta, 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.

10 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 de radiación conductivo flexible, como un haz de cable de fibra óptica o un tubo flexible con reflexión interna.

15 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.

20 La fuente de radiación puede ser también una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente a través del sustrato 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.

25 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.

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

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

35 En una realización preferida, el dispositivo de impresión por inyección de tinta comprende uno o más ledes UV de una longitud de onda superior a 360 nm, preferiblemente uno o más ledes UV de una longitud de onda superior a 380 nm y lo más preferiblemente ledes UV de una longitud de onda de alrededor de 395 nm.

40 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.

45 Para facilitar el curado, el dispositivo de impresión por 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, CO₂) 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.

Sustratos

55 No existen restricciones en cuanto al tipo de sustrato. Los sustratos pueden tener superficies cerámicas, metálicas o poliméricas para la impresión.

60 El sustrato puede ser poroso, tal como p. ej. los sustratos textiles, de papel y de cartón, o sustratos sustancialmente no absorbentes tales como p. ej. un sustrato que tenga una superficie de polietilentereftalato.

Sustratos preferidos incluyen superficies de polietileno, polipropileno, policarbonato, policloruro de vinilo, poliésteres como el tereftalato de polietileno (PET), el naftalato de polietileno (PEN), la polilactida (PLA) y la poliimida.

65 El sustrato también puede ser un sustrato de papel, tal como papel común o papel plástico, p. ej. papel revestido de

polietileno o de polipropileno. No existen restricciones en cuanto al tipo del papel, que incluye el papel de periódico, el papel para revistas, el papel de oficina y el papel pintado, pero también el papel de mayor gramaje, que normalmente recibe el nombre de cartón, tal como el cartoncillo estucado, el cartón ondulado y el cartón de embalaje.

5 Los sustratos pueden ser transparentes, translúcidos u opacos. Los sustratos opacos preferidos incluyen el denominado papel sintético, tal como los de la gama SynapsTM de Agfa-Gevaert, que son una lámina opaca de tereftalato de polietileno que tiene una densidad de 1,10 g/cm³ o superior.

10 No existen restricciones en cuanto a la forma del sustrato. Puede ser una lámina plana, tal como una hoja de papel o una película polimérica, o puede ser un objeto tridimensional tal como p. ej. una taza de café de plástico. Si el objeto tridimensional va a contener alimentos o fármacos, entonces se emplean preferiblemente fotoiniciadores de difusión con impedimento y monómeros y oligómeros purificados. En una realización preferida, las una o más tintas de inyección curables por radicales libres incluyen un fotoiniciador polimérico o polimerizable.

15 El objeto tridimensional también puede ser un recipiente tal como una botella o un bidón para contener p. ej. aceite, champú, insecticidas, pesticidas, disolventes, diluyente de pintura u otro tipo de líquidos.

20 El líquido curable por radiación por radicales libres también puede emplearse ventajosamente en la tecnología de material resistente al grabado.

25 En una realización preferida, el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención se utiliza en un método de fabricación de una impresión conductora, tal como una PCI. Un problema que se ha observado cuando se usan materiales resistentes al grabado por inyección de tinta que tienen una formulación curable por radiación clásica a la que le falta un monómero u oligómero que incluya un grupo alcalinamente hidrolizable que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables por radicales libres del monómero u oligómero es que, tras el grabado, la eliminación de la capa resistente al grabado tiene como resultado la formación de grandes flóculos. Estos flóculos de gran tamaño crean problemas en el equipo que manipula y transporta de las PCI. Gracias al uso de un líquido curable por radiación por radicales libres según la presente invención, la eliminación produce flóculos de pequeño tamaño o incluso la disolución total del material resistente al grabado, lo cual evita problemas de contaminación de equipos y de retransferencia de flóculos a las PCI.

35 En otra realización preferida, el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención se emplea en un método de fabricación de un panel decorativo de metal grabado. En este caso, normalmente no se quita todo el metal de la superficie de metal. El panel de metal puede estar compuesto de metal o ser algún tipo de soporte con una superficie metálica. En el segundo caso, el metal puede quitarse para revelar el color y la textura del soporte. El grabado ocasiona un cambio en las propiedades ópticas de una superficie de metal, tal como un cambio de lustre.

40 EJEMPLOS

40 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 Sigma-Aldrich (Bélgica) y Acros (Bélgica).

45 MacrolexTM Blue 3R es un tinte de antraquinona azul de LANXESS.

HeliogenTM Blue D 7110 F es un pigmento de tipo C.I. Pigment Blue 15:4 de pigment CIBA-GEIGY.

ITX es una mezcla isomérica de 2- y 4-isopropiltioxantona, disponible bajo la marca DarocurTM ITX en BASF.

50 IC907 es 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, un fotoiniciador disponible bajo la marca IrgacureTM 907 en BASF.

IC819 es óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, un fotoiniciador disponible bajo la marca IrgacureTM 819 en BASF.

TPO es óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, un fotoiniciador disponible bajo la marca DarocurTM TPO en BASF.

55 Stabi-1 es una mezcla que forma un inhibidor de polimerización y que tiene una composición según la Tabla 1:

Tabla 1

Componente	% en peso
DPGDA	82,4
p-metoxifenol	4,0
2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol	10,0
2,6-di-terc-butyl-4-metilfenol	3,6

Cupferron™ AL es nitrosifenilhidroxilamina de aluminio de WAKO CHEMICALS LTD.

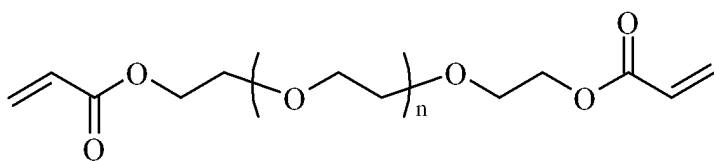
5 Acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)-etilo (VEEA) y metacrilato de 2-(2-viniloxietoxi)-etilo (VEEM) fueron provistos por Nippon Shokubai.

4-hydroxybutyl acrylate fue provisto por Nippon Kasei.

PEA es acrilato de 2-fenoxietilo, disponible bajo la marca Sartomer™ SR339C en SARTOMER.

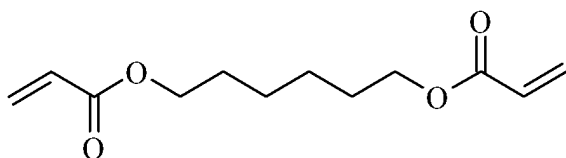
M170 es acrilato de 2-(2-etoxi)etilo (CASRN 7328-17-8), disponible bajo la marca Miramer™ 170 en RAHN AG.

10 PEG200DA es diacrilato de polietilenglicol (MW200), disponible bajo la marca Sartomer™ SR259 en SARTOMER (n=4):



PEG200DA.

15 HDDA es diacrilato de 1,6-hexanodiol, disponible bajo la marca Sartomer™ SR238 en SARTOMER:



HDDA.

20 EFKA™ 7701 es un copolímero de butilacrilato-vinilpiridina que tiene un valor de amina de 40 mg KOH/g, disponible en BASF.

DISP-1 es una dispersión de pigmento cian preparada como se describe a continuación:

900 g de EFKA™ 7701, 900 g de Heliogen™ Blue D 7110 F y 60 g de Stabi-1 se mezclaron en 4.340 g de PEA utilizando un dispersador DISPERLUX™. Se continuó agitando durante 30 minutos. A continuación se conectó el

25 recipiente a un molino de tipo DYNO™-MILL ECM Poly Mill de la empresa Willy A. Bachofen (Suiza) relleno en un 42% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). La mezcla se hizo circular sobre el molino durante un tiempo de residencia de 20 minutos a una tasa de flujo de

1,5 l/minuto y a una velocidad de rotación en el molino de alrededor de 13 m/s. Durante el procedimiento de molienda completo, el contenido del molino se enfrió para mantener la temperatura por debajo de 40°C. Tras la molienda, se descargó la dispersión en un recipiente de 15 l. La dispersión de pigmento concentrada resultante

30 DISP-1 según la Tabla 2 tenía un tamaño medio de partícula de 109 nm y una viscosidad de 241 mPa.s.

Tabla 2

Componente	% en peso
Heliogen™ Blue D 7110 F	15,0
EFKA™ 7701	15,0
Stabi-1	1,0
PEA	69,0

35 PET175 es una película de tereftalato de polietilenglicol (no dotada de una capa adhesiva) de un espesor de 175 µm, disponible bajo la marca Astera™ de tipo U175.332 en AGFA-GEVAERT NV.

Isola™ 400 es una placa de Cu, disponible en CCI Eurolam, que tiene una superficie metálica que consiste en un laminado de Cu de un espesor de 18 µm.

Métodos de medición

1. Análisis GC

5 El análisis GC se realizó mediante un equipo Agilent 6890, utilizando una columna DB1 (30x0,25 0,25), helio como gas portador, con un caudal de 2 ml/min, y una relación de división de 50 a 1. Se empleó un perfil de temperatura, empezando en 40°C durante 2 minutos, con un incremento de temperatura de 15°C por minuto, hasta alcanzar una temperatura de 200°C. Se inyectó 1 µl de una solución de 1% en peso de cada compuesto en cloruro de metileno.

10 2. Análisis GC-MS

El análisis GC-MS se llevó a cabo mediante un equipo Trace Ultra-DSQ, empleando una columna DB-1 (30x0,25 0,25), helio como gas portador, con un caudal de 1,2 ml/min, y una relación de división de 50 a 1. Se utilizó un perfil de temperatura, empezando en 80°C, con un incremento de temperatura de 15°C por minuto, hasta llegar a 325°C. Se emplearon EI y PCI_(amoníaco) para registrar los espectros de masa. Se inyectó 1 µl de una disolución de 1% en peso de cada compuesto en cloruro de metileno.

3. Análisis LC-MS

20 El análisis LC-MS se realizó mediante un equipo Bruker HG Ultra, utilizando una columna Altima HP C18 AQ (150x3, 5µm) y funcionando con un caudal del 0,35 ml/min y a 40°C. Se empleó una elución por gradiente, con agua como eluyente A y acetonitrilo como eluyente B. Se utilizó el gradiente de la Tabla 3.

Tabla 3

25

Tiempo	% B
0	45
6	45
11	100
30	100
31	45
38	45

Se empleó la ionización ESI en conjunción con un detector equipado con fuente multimodo. Se inyectaron 5 µl de una solución de 2 ml de cada compuesto en 20 ml de acetonitrilo.

30 4. Análisis de inyección de flujo-EM

El análisis de inyección de flujo se llevó a cabo mediante un equipo Bruker HG Ultra, empleando una mezcla de 95% de acetonitrilo y 5% de una solución de 2 mmol de acetato de amonio en agua como eluyente con un caudal de 0,1 ml/min y a una temperatura de 40°C. Como técnica de ionización se empleó la ionización ESI negativa. Se inyectaron 2 µl de una solución de 2 ml de cada compuesto en 20 ml de acetonitrilo.

35

5. Destintado

40 La propiedad de destintado se ensayó sumergiendo la muestra recubierta de color en una solución acuosa de 2% de NaOH a 20°C y evaluando visualmente si la capa de tinta de color se desprendió del sustrato de PET y si se disolvió.

6. Resistencia a los disolventes

45 La resistencia a los disolventes se ensayó sumergiendo la muestra recubierta de color en varios disolventes. Si transcurridas 24 horas no se produjo ninguna decoloración del disolvente ni ningún desprendimiento o degradación de la capa de tinta, se consideró que la resistencia a los disolventes era buena.

7. Adhesión

50 Se ensayó la adhesión. Se apretó una tira de 5 cm de longitudinal de cinta de PVC Tesatape™ 4104 contra la tinta de inyección impresa. Se apretó la cinta cuatro veces con el pulgar antes de retirarla de un fuerte tirón. A continuación, se evaluó la adhesión de acuerdo con los valores de evaluación descritos en la Tabla A.

Tabla A

Valor de evaluación	Observación
0	No se quitó nada: adhesión perfecta.
1	Sólo se desprendieron partes muy pequeñas del recubrimiento de tinta de inyección: adhesión casi perfecta.
2	La cinta retiró partes pequeñas del recubrimiento de tinta de inyección: buena adhesión
3	La cinta retiró partes grandes del recubrimiento de tinta de inyección: mala adhesión
4	La cinta retiró la mayor parte del recubrimiento de tinta de inyección: muy mala adhesión
5	La cinta retiró toda la tinta de inyección del sustrato: adhesión nula

8. Resistencia al grabado

5 La resistencia al grabado se evaluó mediante la determinación del porcentaje de la capa de tinta de inyección curada que quedó sobre la plancha de cobre tras el grabado. Una resistencia al grabado del 100% significa que la totalidad de la capa de tinta de inyección curada resistió el baño de grabado. Una resistencia al grabado del 0% significa que, tras el grabado, no quedó rastro de tinta de inyección curada sobre la plancha de cobre. Una porcentaje intermedio, p. ej. 80%, significa que, tras el grabado, sobre la plancha de cobre quedó aproximadamente un 80% de la tinta de inyección curada. Para poder decir que la resistencia al grabado es buena, el valor debe ser de al menos un 80%. Para poder decir que la resistencia al grabado es excelente, el valor debe ser de al menos un 90%, pero preferiblemente de un 100%.

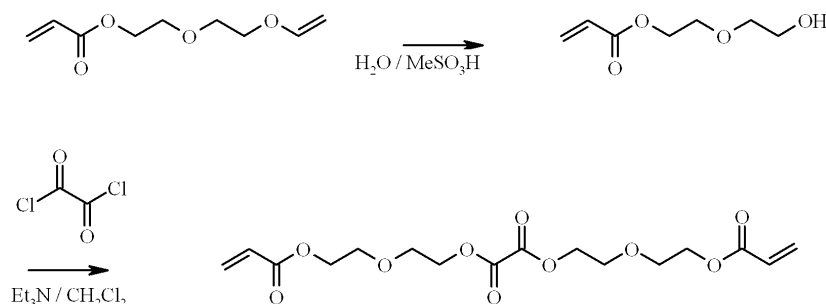
9. Eliminabilidad

15 La eliminabilidad se evaluó mediante la determinación del porcentaje de la capa de tinta de inyección curada que fue quitada de la plancha de cobre tras la eliminación. Una eliminabilidad del 100% significa que se quitó toda la capa de tinta de inyección curada. Una eliminabilidad del 0% significa que no pudo quitarse tinta de inyección curada de la plancha de cobre. Un porcentaje intermedio, p. ej. 30%, significa que sólo pudo quitarse aproximadamente un 30% de la tinta de inyección curada de la plancha de cobre por eliminación. Para poder decir que la eliminabilidad es buena, el valor debe ser de al menos un 80%. Para poder decir que la eliminabilidad es excelente, el valor debe ser de al menos un 90%, pero preferiblemente de un 100%. Un valor igual o menor que un 30% significa que la eliminabilidad es muy mala.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la síntesis de monómeros y oligómeros que incluyen un grupo alcalinamente hidrolizable que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables por radicales libres del monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable.

Síntesis de bis-[2-(2-acriloiloxietoxi)-etil]-éster de ácido oxálico:

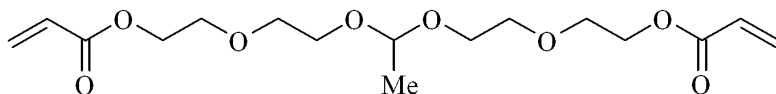


Primera etapa: síntesis de acrilato de 2-(2-hidroxietoxi)-etilo.

Se disolvieron 55,9 g (0,3 mol) de acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)-etilo en 100 ml de acetona. A continuación se añadieron 27 g (1,5 mol) de agua y 0,6 g (6 mmol) de ácido metanosulfónico. La reacción se dejó continuar durante 4 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluyó con 500 ml de cloruro de metileno y se extrajo con

250 ml de agua. La fracción orgánica se secó sobre MgSO_4 y se evaporó a presión reducida. El acrilato de 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo se analizó por cromatografía TLC (Partisil KC18F, provisto por Whatman, eluyente: metanol / 0,5 N NaCl (80/20), R_f : 0,83, sólo trazas de acrilato de (2-viniloxietoxi)-etilo, R_f : 0,66 y un compuesto según la siguiente estructura, R_f : 0,9).

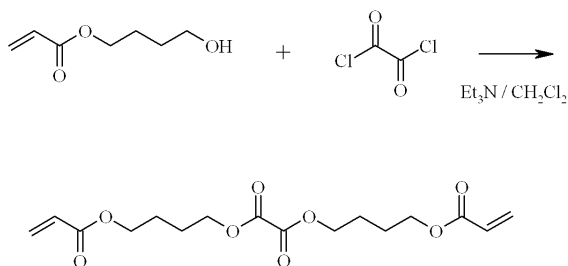
5



El acrilato de 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo se usó sin purificación adicional.

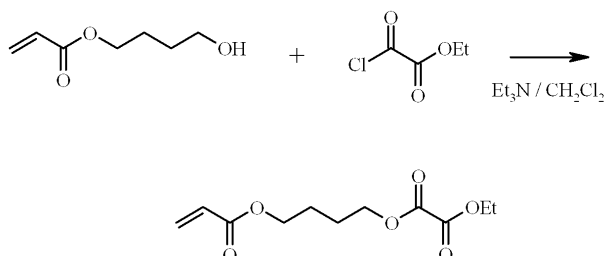
- 10 Segunda etapa: síntesis de bis-[2-(2-acriloiloxietoxi)-etil]-éster de ácido oxálico.
Se disolvieron 30,4 g (0,19 mol) de acrilato de 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo, 19,8 g (0,196 mol) de trietilamina y 1,3 g (5,7 mmol) de BHT en 140 ml de cloruro de metileno. La solución se enfrió hasta -10°C . A continuación se añadió gota a gota una solución de 12,1 g (0,095 mol) de cloruro de oxalilo en 70 ml de cloruro de metileno, manteniendo la temperatura a -10°C . La reacción se dejó continuar durante 1 hora a 0°C y a continuación a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se añadió a 200 g de hielo y la mezcla se extrajo con 200 ml de cloruro de metileno. La fracción orgánica se extrajo con 200 ml de una solución de ácido hidrocórico 1N, 200 ml de una solución saturada de NaHCO_3 y 200 ml de salmuera. La fracción orgánica se secó sobre MgSO_4 y se evaporó a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna preparativa mediante una columna Prochrom LC80 rellena con Kromasil Si 60 μ 10 μm y cloruro de metileno / acetato de etilo (90/10) como eluyente. Se aislaron 19,1 g de bis-[2-(2-acriloiloxietoxi)-etil]-éster de ácido oxálico (y: 54%). El compuesto se analizó por cromatografía TLC (TLC Gel de sílice 60 F₂₅₄, provisto por Merck, eluyente: cloruro de metileno / acetato de etilo (83/17), R_f : 0,42) y LC-MS según el método descrito anteriormente (tiempo de residencia: 6,6 min., pureza 96,2 área%).

25 Síntesis de bis-(4-acriloiloxibutil)-éster de ácido oxálico:



- 30 Se disolvieron 51,3 g (0,3 mol) de acrilato de 4-hidroxi-butilo, 31,4 g (0,31 mol) de trietilamina y 2 g (9 mmol) de BHT en 200 ml de cloruro de metileno. La mezcla de reacción se enfrió hasta -10°C . A continuación se añadió gota a gota una solución de 19,0 g (0,15 mol) de cloruro de oxalilo en 100 ml de cloruro de metileno, manteniendo la temperatura a -10°C . La reacción se dejó continuar durante 1 hora a 0°C y a continuación a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se vertió en 500 g de hielo y la mezcla se agitó durante 1 hora. La mezcla se extrajo dos veces con 200 ml de cloruro de metileno. Las fracciones orgánicas recogidas se extrajeron con 300 ml de una solución de ácido hidrocórico 1 N, 300 ml de una solución saturada de NaHCO_3 y dos veces con 200 ml de salmuera. La fracción orgánica se secó sobre MgSO_4 y se evaporó a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna preparativa mediante una columna Prochrom LC80 rellena con Kromasil Si 60 μ 10 μm y cloruro de metileno / acetato de etilo (90/10) como eluyente. Se aislaron 22 g de bis-(4-acriloiloxibutil)-éster de ácido oxálico (y: 43 %). El compuesto se analizó por cromatografía TLC (TLC Gel de sílice 60 F₂₅₄, provisto por Merck, eluyente: cloruro de metileno / acetato de etilo (96/4), R_f : 0,3), GC (tiempo de residencia: 12,2 min., pureza: 99,6 área%) y GC-MS, ambas según el método descrito anteriormente.

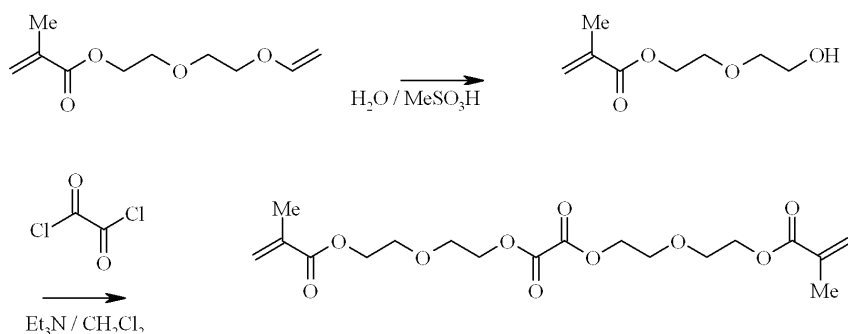
Síntesis de oxalato de 4-acriloiloxibutiletilo:



45

Se disolvieron 14,4 g (0,1 mol) de acrilato de 4-hidroxitetilo, 11,1 g (0,11 mol) de trietilamina y 0,7 g (3 mmol) de BHT en 100 ml de cloruro de metileno. La mezcla de reacción se enfrió hasta -10°C . A continuación se añadieron gota a gota 15,0 g (0,11 mol) de cloruro de oxalilo de etilo, manteniendo la temperatura a -10°C . La reacción se dejó continuar durante 30 minutos a 0°C y a continuación a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se vertió en una mezcla de 150 g de hielo y 150 g de agua y se agitó durante 1 hora. La mezcla se extrajo con 200 ml de cloruro de metileno. La fracción orgánica se lavó con 100 ml de una solución de ácido hidrocórico 1 N, 100 ml de una solución saturada de NaHCO_3 y dos veces con 100 ml de salmuera. La fracción orgánica se secó sobre MgSO_4 y se evaporó a presión reducida. Se aislaron 24 g de oxalato de 4-acrilatoibutiletilo (y: 98%). El compuesto se analizó por análisis TLC (TLC Gel de sílice 60 F₂₅₄, provisto por Merck, eluyente: cloruro de metileno / acetato de etilo (96/4), R_f : 0,62), GC (tiempo de residencia: 10 min., pureza: 91,6 área%, contaminante principal BHT, 5,1 área%) y GC-MS según el método descrito anteriormente. El compuesto era suficientemente puro para su evaluación.

Síntesis de bis-[2-(2-metacrililoiloxietoxi)-etil]-éster de ácido oxálico:



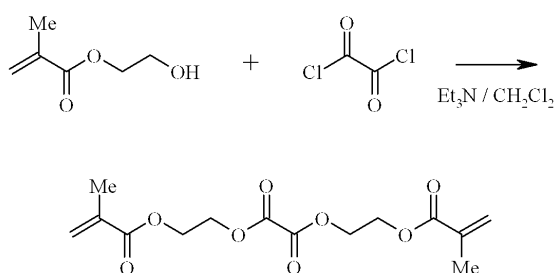
Primera etapa: síntesis de metacrilato de 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo.

Se disolvieron 24 g (0,12 mol) de metacrilato de (2-viniloxi-etilo) en 40 ml de acetona. A continuación se añadieron 10,8 g (0,6 mol) de agua y 0,2 g (2,4 mmol) de ácido metanosulfónico. La reacción se dejó continuar durante 4 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluyó con 200 ml de cloruro de metileno y se extrajo con 100 ml de agua. La fracción orgánica se secó sobre MgSO_4 y se evaporó a presión reducida. Se aislaron 18,3 g de metacrilato de 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo (y: 87,6%). El compuesto se analizó por cromatografía TLC (TLC Gel de sílice 60 F₂₅₄, provisto por Merck, eluyente: cloruro de metileno / acetato de etilo (90/10), R_f : 0,15). El metacrilato de 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo se usó sin purificación adicional.

Segunda etapa: síntesis de bis-[2-(2-metacrililoiloxietoxi)-etil]-éster de ácido oxálico.

Se disolvieron 15,7 g (0,09 mol) de metacrilato de 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo, 9,4 g (0,093 mol) de trietilamina y 0,6 g (2,7 mmol) de BHT en 65 ml de cloruro de metileno. La mezcla de reacción se enfrió hasta -10°C . A continuación se añadió gota a gota una solución de 5,7 g (0,045 mol) de cloruro de oxalilo en 32 ml de cloruro de metileno, manteniendo la temperatura a -10°C . La reacción se dejó continuar a 0°C durante 30 minutos y a continuación a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se vertió en una mezcla de 150 g de hielo y 150 g de agua y se agitó durante 1 hora. La mezcla se extrajo con 200 ml de cloruro de metileno y la fracción orgánica se extrajo con 100 ml de una solución de ácido hidrocórico 1 N, 100 ml de una solución saturada de NaHCO_3 solution y dos veces con 100 ml de salmuera. La fracción orgánica se secó sobre MgSO_4 y se evaporó a presión reducida. El bis-[2-(2-metacrililoiloxietoxi)-etil]-éster de ácido oxálico crudo se purificó por cromatografía en columna preparativa mediante una columna GraceResolv SiO_2 47 μm 73 \AA , aplicando una elución en gradiente desde cloruro de metileno a cloruro de metileno/acetato de etilo (90/10). Se aislaron 5,45 g de bis-[2-(2-metacrililoiloxietoxi)-etil]-éster de ácido oxálico (y: 30%). El compuesto se analizó por análisis TLC (TLC Gel de sílice 60 F₂₅₄, provisto por Merck, eluyente: cloruro de metileno / acetato de etilo (83/17), R_f : 0,42).

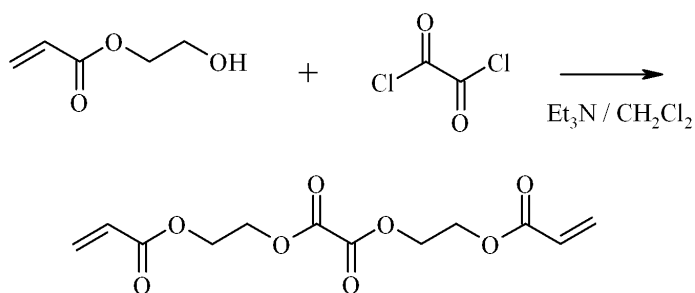
Síntesis de bis-(2-metacrililoiloxietil)-éster de ácido oxálico:



Se disolvieron 16,9 g (0,13 mol) de metacrilato de 2-hidroxi-etilo, 13,5 g (0,134 mol) de trietilamina y 0,9 g (3,9 mmol)

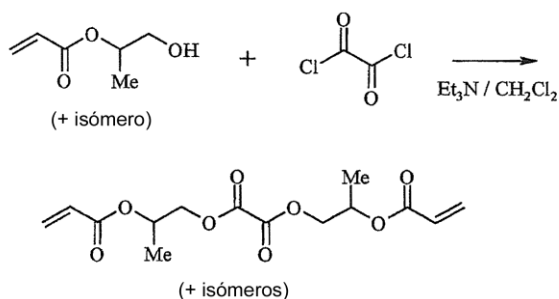
de BHT en 65 ml de cloruro de metileno. La mezcla de reacción se enfrió hasta -10°C . A continuación se añadió gota a gota una solución de 8,3 g (0,065 mol) de cloruro de oxalilo en 35 ml de cloruro de metileno, manteniendo la temperatura a -10°C . La reacción se dejó continuar durante 1 hora a 0°C y a continuación durante 3 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió en 200 g de hielo y se agitó durante 1 hora. La fracción orgánica se aisló y la fracción acuosa se extrajo con 200 ml de cloruro de metileno. Las fracciones orgánicas recogidas se extrajeron con 100 ml de una solución de ácido hidroclicó 1 N, 100 ml de una solución saturada de NaHCO_3 solution y dos veces con 100 ml de salmuera. La fracción orgánica se secó sobre MgSO_4 y se evaporó a presión reducida. A partir de éter de metil-t.butilo/hexano se cristalizó bis-(2-metacrililoixietil)-éster de ácido oxálico, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 10,9 g de bis-(2-metacrililoixietil)-éster de ácido oxálico (y: 53%). El compuesto se analizó por análisis TLC (TLC Gel de sílice 60 F₂₅₄, provisto por Merck, eluyente: cloruro de metileno / acetato de etilo (90/10), R_f: 0,61).

Síntesis de bis-(2-acrililoixietil)-éster de ácido oxálico:



Se disolvieron 34,8 g (0,3 mol) de acrilato de 2-hidroxietilo, 31,4 g (0,31 mol) de trietilamina y 2 g (9 mmol) de BHT en 200 ml de cloruro de metileno. La mezcla de reacción se enfrió hasta -10°C . A continuación se añadió gota a gota una solución de 19,0 g (0,15 mol) de cloruro de oxalilo en 100 ml de cloruro de metileno, manteniendo la temperatura a -10°C . La reacción se dejó continuar a 0°C durante 1 hora y a continuación a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se vertió en 500 g de hielo y se agitó durante 1 hora. La mezcla se extrajo 3 veces con 200 ml de cloruro de metileno. Las fracciones orgánicas recogidas se extrajeron con 300 ml de una solución de ácido hidroclicó 1 N, 300 ml de una solución saturada de NaHCO_3 solution y dos veces con 300 ml de salmuera. La fracción orgánica se secó sobre MgSO_4 y se evaporó a presión reducida. A partir de cloruro de metileno/hexano se cristalizó bis-(2-acrililoixietil)-éster de ácido oxálico, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 31,2 g de bis-(2-acrililoixietil)-éster de ácido oxálico (y: 73%). El compuesto se analizó por análisis TLC (TLC Gel de sílice 60 F₂₅₄, provisto por Merck, eluyente: cloruro de metileno / acetato de etilo (90/10), R_f: 0,35) y por Flow Injection MS según el método descrito anteriormente.

Síntesis de bis-(acrililoixipropil)-éster de ácido oxálico (mezcla de isómeros):



Se disolvieron 39,0 g (0,3 mol) de acrilato de hidroxipropilo (mezcla de isómeros), 31,4 g (0,31 mol) de trietilamina y 2,0 g (9 mmol) de BHT en 200 ml de cloruro de metileno. La mezcla de reacción se enfrió hasta -10°C . A continuación se añadió gota a gota una solución de 19,0 g (0,15 mol) de cloruro de oxalilo en 100 ml de cloruro de metileno, manteniendo la temperatura a -10°C . La reacción se dejó continuar durante 1 hora a 0°C y a continuación durante 16 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió en 500 g de hielo y la mezcla se agitó durante 1 hora. La mezcla se extrajo 3 veces con 300 ml de cloruro de metileno. Las fracciones orgánicas recogidas se extrajeron con 300 ml de una solución de ácido hidroclicó 1 N, 300 ml de una solución saturada de NaHCO_3 solution y dos veces con 300 ml de salmuera. La fracción orgánica se secó sobre MgSO_4 y se evaporó a presión reducida. El bis-(acrililoixipropil)-éster de ácido oxálico se purificó por cromatografía en columna preparativa, mediante una columna Prochrom LC80 rellena con Kromasil Si 60Å 10 μm y cloruro de metileno / acetato de etilo (90/10) como eluyente. Se aislaron 25,9 g de bis-(acrililoixipropil)-éster de ácido oxálico como mezcla de isómeros (y: 55%). El compuesto se analizó por análisis TLC (TLC Gel de sílice 60 F₂₅₄, provisto por Merck, eluyente: cloruro de metileno / acetato de etilo (96/4), R_f: 0,38), GC (tiempo de residencia: 9,6 min., pureza: 99,8 área%) y GC-MS,

ambas según el método descrito anteriormente.

EJEMPLO 2

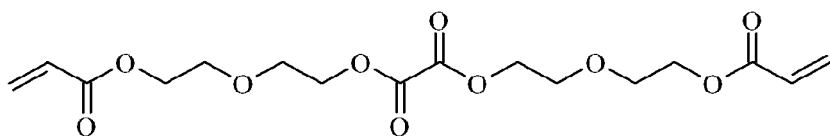
5 Este ejemplo ilustra la ventaja del destintado de líquidos curables por radiación por radicales libres según la presente invención.

Preparación de líquidos curables por radicales libres

10 Los líquidos curables por radicales libres comparativos COMP-1 a COMP-4 y los líquidos curables por radicales libres de la presente invención INV-1 a INV-4 se prepararon según la Tabla 4 y la Tabla 5. El porcentaje en peso (% en peso) se expresó con respecto al peso total de los líquidos curables por radicales libres.

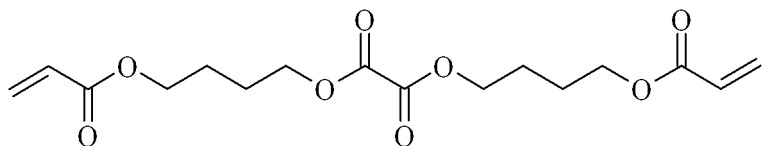
15 Los monómeros de oxalato OXAL-1 y OXAL-2 presentan una gran similitud estructural con, respectivamente, los monómeros PEG200DA y HDDA.

OXAL-1 es un monómero de oxalato similar a PEG200DA:



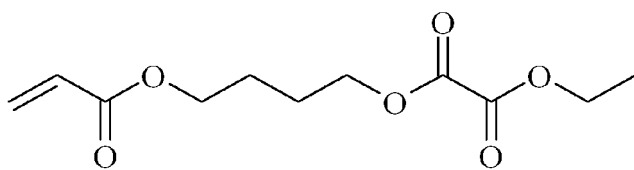
OXAL-1.

20 OXAL-2 es un monómero de oxalato similar a HDDA:



OXAL-2.

25 OXAL-3 es un monómero monofuncional que tiene un grupo de oxalato terminal y que presenta una gran similitud con el monómero M170:



OXAL-3.

Tabla 4

30

% en peso de:	COMP-1	COMP-2	COMP-3	COMP-4
DISP-1	16	16	16	16
ITX	5	5	5	5
IC907	5	5	5	5
IC819	3	3	3	3
TPO	2	2	2	2
Stabi-1	1	1	1	1
PEG200DA	43	---	---	43
HDDA	25	43	43	---
OXAL-1	---	---	---	---
OXAL-2	---	---	---	---
OXAL-3	---	25	---	---
M170	---	---	25	25

Tabla 5

% en peso de:	INV-1	INV-2	INV-3	INV-4
DISP-1	16	16	16	16
ITX	5	5	5	5
IC907	5	5	5	5
IC819	3	3	3	3
TPO	2	2	2	2
Stabi-1	1	1	1	1
PEG200DA	---	---	---	---
HDDA	---	---	---	---
OXAL-1	43	---	---	43
OXAL-2	25	43	43	---
OXAL-3	---	25	---	---
M170	---	---	25	25

Evaluación y resultados

5

Se recubrió un sustrato PET175 con los líquidos curables por radicales libres COMP-1 a COMP43 y INV-1 a INV-4 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. Todas las muestras recubiertas se curaron utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D). Las muestras se curaron a una velocidad de la cinta transportadora de 20 m/min. y a potencia máxima de la lámpara. Cada muestra se transportó dos veces bajo la lámpara.

10

Las muestras recubiertas se comprobaron en cuanto al destintado, a la resistencia a disolventes y a la adhesión. En la Tabla 6 se recogen los resultados.

15

Tabla 6

Prueba	COMP-1	COMP-2	COMP-3	COMP-4	INV-1	INV-2	INV-3	INV-4
Destintada								
- completamente desconchada tras	No	No	No	No	10 min	180 min	80 min	80 min
- disuelta tras 24 h	No	No	No	No	Sí	No	Sí	Sí
Resistencia a disolventes								
- agua	No OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
- isopropanol	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
- etanol	No OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Adhesión	0	0	5	5	5	0	5	0

20

Resulta evidente por la Tabla 6 que ninguno de los líquidos curables por radiación por radicales libres COMP-1 a COMP-4 permitió un desprendimiento o una disolución de la capa de tinta. COMP-2 demuestra que no basta con incluir un monómero con un grupo alcalinamente hidrolizable terminal (OXAL-3). Las diferencias de velocidad de desprendimiento/disolución de la capa de tinta y de adhesión pueden explicarse por la hidrofiliidad y la cantidad de monómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables por radicales libres del monómero. Por lo tanto, estas hidrofiliidad y cantidad pueden utilizarse para influir en la velocidad de desprendimiento o disolución y sobre la adhesión de la capa de tinta en función del tipo de sustrato utilizado.

25

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra la ventaja de un líquido curable por radiación por radicales libres para la tecnología de material resistente al grabado (*etch resist*) con impresión por inyección.

5

Preparación de tintas curables por radicales libres

La tinta curable por radicales libres comparativa COMP-5 y la tinta curable por radicales libres de la presente invención INV-5 se prepararon según la Tabla 7. El porcentaje en peso (% en peso) se expresó con respecto al peso total de las tintas curables por radicales libres. Los monómeros de oxalato en la tinta curable por radicales libres de la presente invención INV-5 presentan una gran similitud estructural con los monómeros usados en la tinta curable por radicales libres comparativa COMP-5.

10

Tabla 7

15

% en peso del componente:	COMP-5	INV-5
Macrolex™ Blue 3R	1,75	1,75
ITX	5,00	5,00
IC907	5,00	5,00
IC819	3,00	3,00
TPO	2,00	2,00
Stabi-1	1,00	1,00
PEG200DA	52,25	---
HDDA	30,00	---
OXAL-1	---	52,25
OXAL-2	---	30,00

Evaluación y resultados

Se limpiaron planchas de cobre Isola™ 400 durante 5 segundos a 25°C con una solución llamada Mecbrite™ CA-95 de MEC Europe, que tiene un pH < 1 y contiene H₂SO₄, H₂O₂ y Cu²⁺. Durante esta operación, se quitó una delgada capa superior de Cu (0,3-0,5 μm). Las planchas se enjuagaron luego con un chorro de agua durante 90 segundos.

20

Se aplicó un patrón de las tintas curables por radiación COMP-5 e INV-5 de 10 μm de espesor sobre la plancha de cobre y se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D), en el que las muestras se transportaron sobre una cinta transportadora y por debajo de la lámpara de UV a una velocidad de 20 m/min. La lámpara tenía una potencia máxima de 1,05 J/cm² y una intensidad máxima de 5,6 W/cm². Se curaron completamente todas las tintas de inyección.

25

Las planchas fueron sometidas a un baño de grabado ácido (solución de ataque ácida "Mega" obtenida de Mega Electronics; pH = 2; contiene FeCl₃) durante 60 segundos a 35°C. Posteriormente, las planchas se enjuagaron durante 90 segundos con agua y se secaron. A continuación, se evaluó la resistencia al grabado tal y como se muestra en la Tabla 8.

30

Las planchas de cobre se sometieron durante 5 minutos y a 50°C a un baño de eliminación alcalino (que contenía un 10% de Ristoff C-71 de Centurion Specialty Chemicals Ltd y un 7% de etanolamina; pH = 13), luego se enjuagaron con agua durante 90 segundos, se secaron, y se evaluaron en cuanto a la eliminabilidad y la forma de la capa de tinta eliminada. Se siguió removiendo durante otros 5 minutos y después se volvió a evaluar la forma de la capa de tinta eliminada. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

35

Tabla 8

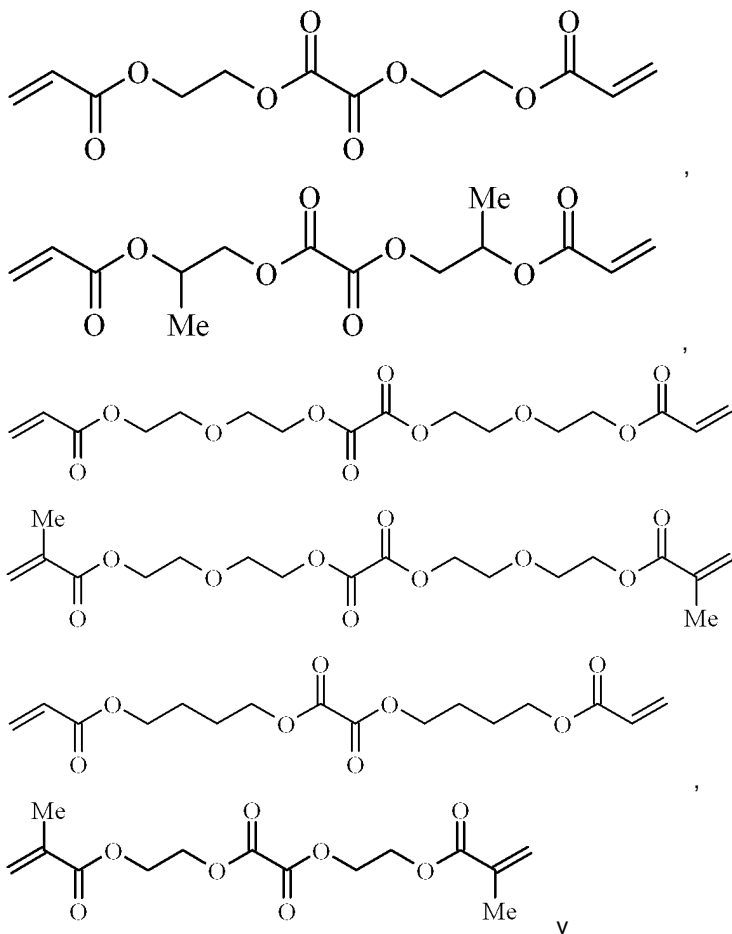
Resultado de la	Tinta de inyección curable por radicales libres	
	COMP-5	INV-5
Resistencia al grabado	100%	100%
Eliminabilidad	100%	100%
Forma de la capa de tinta eliminada		
Tras 5 minutos removiendo	Flóculos grandes	Flóculos pequeños
Tras 10 minutos removiendo	Flóculos grandes	Los flóculos se vuelven más finos y se disuelven completamente

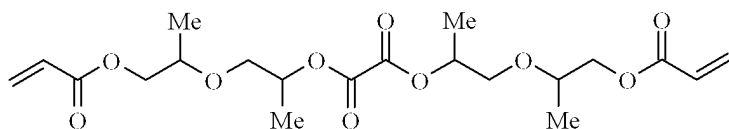
5 Debería resultar evidente por la Tabla 8 que los resultados de resistencia al grabado y de eliminabilidad de la tinta de inyección curable por radicales libres INV-5 son comparables a los de la tinta de inyección curable por radicales libres COMP-5 usada para la comparación, con la salvedad que se obtuvieron flóculos más pequeños, que finalmente se disolvieron por completo, después de 10 minutos en el baño de eliminación alcalino. La ventaja de tener tales flóculos pequeños o disueltos de la capa resistente al grabado reside en que no provocan ninguna retransferencia de flóculos a la plancha de cobre y que las planchas de cobre pueden lavarse simplemente con enjuagarlas con agua.

10

REIVINDICACIONES

1. Líquido curable por radiación por radicales libres que contiene:
 a) un fotoiniciador, y
 5 b) un monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable, en el que el grupo alcalinamente hidrolizable es un grupo oxalato que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables por radicales libres del monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable.
- 10 2. Líquido curable por radiación por radicales libres según la reivindicación 1, en el que los dos grupos polimerizables por radicales libres se seleccionan independientemente del grupo que consta de un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo acrilamida, un grupo metacrilamida, un grupo estireno, un grupo maleato, un grupo fumarato, un grupo itaconato, un grupo viniléter, un grupo viniléster, un grupo éter alílico y un grupo éster alílico.
- 15 3. Líquido curable por radiación por radicales libres según la reivindicación 1 ó 2, que contiene además un colorante.
- 20 4. Líquido curable por radiación por radicales libres según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el fotoiniciador es un fotoiniciador polimérico o polimerizable.
- 25 5. Líquido curable por radiación por radicales libres según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los monómeros y oligómeros en el líquido curable por radiación por radicales libres constan esencialmente de monómeros u oligómeros que incluyen un grupo alcalinamente hidrolizable.
- 30 6. Líquido curable por radiación por radicales libres según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable es un monómero u oligómero difuncional.
7. Líquido curable por radiación por radicales libres según la reivindicación 6, en el que el monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable se selecciona del grupo que consta de:





- 5 8. Líquido curable por radiación por radicales libres según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que contiene además un monómero u oligómero que tiene un grupo alcalinamente hidrolizable como grupo terminal.
9. Líquido curable por radiación por radicales libres según la reivindicación 8, en el que el grupo alcalinamente hidrolizable como grupo terminal es un grupo oxalato.
- 10 10. Líquido curable por radiación por radicales libres según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el líquido curable por radiación por radicales libres puede eyectarse por chorro mediante un cabezal de impresión por inyección de tinta.
- 15 11. Método de impresión por inyección de tinta que comprende los pasos de:
 a) imprimir, según el método de impresión por chorro de tinta, un líquido curable por radiación por radicales libres según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 sobre un sustrato, y
 b) curar al menos parcialmente el líquido curable por radiación por radicales libres.
- 20 12. Método de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 11, que comprende además el paso c) de destintar el sustrato utilizando un líquido alcalino.
13. Método para fabricar una impresión conductora que comprende el método de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 11 ó 12.
- 25 14. Método para fabricar un panel metálico grabado decorativo que comprende el método de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 11 ó 12.
- 30 15. Uso de un monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable en un líquido curable por radiación por radicales libres para destintar un sustrato que tiene una capa impresa según el método de impresión por chorro de tinta sobre el líquido curable por radiación por radicales libres curado, en el que el grupo alcalinamente hidrolizable es un grupo oxalato que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables por radicales libres del monómero u oligómero que incluye un grupo alcalinamente hidrolizable.