

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 984**

51 Int. Cl.:

**C07D 335/16** (2006.01)

**C08F 220/26** (2006.01)

**G03F 7/027** (2006.01)

**C09D 11/101** (2014.01)

**C09D 11/30** (2014.01)

**G03F 7/029** (2006.01)

**G03F 7/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2010 E 10188140 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2447259**

54 Título: **Fotoiniciadores polimerizables para composiciones curables por LED**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.04.2016**

73 Titular/es:

**AGFA GRAPHICS N.V. (100.0%)**  
**Septestraat 27**  
**2640 Mortsel, BE**

72 Inventor/es:

**LOCCUFIER, JOHAN**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 565 984 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Fotoiniciadores polimerizables para composiciones curables por LED.

## 5 Campo de la invención

La presente invención hace referencia a una nueva clase de fotoiniciadores que son particularmente adecuados para composiciones curables por radiación de baja viscosidad que son curables por ledes UV y para aplicaciones de impresión de envases.

10

## Antecedentes de la invención

En la impresión de envases en tiradas cortas se está yendo de las técnicas de impresión convencionales, tales como la impresión offset, a la impresión digital, siendo la inyección de tinta una de las tecnologías preferidas. En la impresión por inyección de tinta, gotas minúsculas de tinta se proyectan directamente sobre una superficie receptora de tinta sin que haya contacto físico entre el dispositivo de impresión y el receptor de tinta. El dispositivo de impresión almacena los datos de impresión electrónicamente y controla un mecanismo para eyectar las gotas a modo de imagen sobre un receptor de tinta.

Dentro de la inyección de tinta para la impresión digital de envases, está teniendo lugar una evidente evolución hacia una mayor calidad de imagen y velocidades de impresión más elevadas, en conjunción con el curado LED. Para satisfacer estos requisitos, se hace necesario diseñar un nuevo cabezal de impresión. Estos cabezales de impresión requieren un diseño de tinta específico, ya que sólo pueden funcionar con tintas de muy baja viscosidad. Las tintas para la impresión digital de envases en tiradas cortas, a alta velocidad y con una resolución elevada tienen que reunir una baja viscosidad, propiedades reducidas de migración tras el curado y una sensibilidad elevada a la exposición a la luz LED.

En el documento EP 0997508 A (AGFA GEVAERT), que da a conocer monómeros curables por radiación que contienen funciones viniléter y acrilato, se describen monómeros particularmente interesantes a la hora de obtener tintas de inyección de baja viscosidad. En el documento WO 2009/053305 (AGFA GRAPHICS) también se divulgan monómeros y composiciones curables por radiación adecuados que tienen un alto grado de conversión y pequeñas cantidades de sustancias volátiles.

Para conseguir una sensibilidad elevada a la exposición a la radiación UV-LED, preferiblemente a la exposición a la luz LED de 395 nm, se requieren fotoiniciadores batocrómicos. Las tioxantonas son conocidas por ser fotoiniciadores particularmente preferidos para la exposición a la luz LED. En las aplicaciones de envasado, la migración de fotoiniciadores ha de ser reducida, de lo cual surge la necesidad de que las tioxantonas sean de difusión con impedimento. Se considera que un fotoiniciador es de difusión con impedimento cuando contiene, por ejemplo, un grupo polimérico o, al menos, un grupo polimerizable, p. ej., un grupo (met)acrilato.

En la técnica anterior se han dado a conocer varias tioxantonas de difusión con impedimento. En los documentos WO 03/033492 (COATES BROTHERS), WO 2009/060235 (LAMBSON LTD) y EP 1616921 A (AGFA GEVAERT) se divulgan tioxantonas poliméricas. En los documentos EP 2161264 A (AGFA GRAPHICS) y WO 2010/069758 (AGFA GRAPHICS) se dan a conocer tioxantonas polimerizables.

En el documento WO 2010/029017 A1 (AGFA GRAPHICS) se divulgan fotoiniciadores Norrish tipo II que cuentan con un grupo benzofenona opcionalmente sustituido o un grupo tioxantona opcionalmente sustituido que presenta una compatibilidad mejorada con y una solubilidad mejorada en composiciones curables por radiación y que presentan cantidades extraíbles reducidas de los fotoiniciadores y de sus residuos tras el curado.

En "Photochemistry and photocuring activity of novel 1-Halogeno-4-propoxythioxanthenes", Journal of the Chemical Society, Vol. 9, N° 1, publicado el 7 de enero de 1994, Allen N. S. et al. comparan las propiedades fotoquímicas y de fotopolimerización de la 1-fluoro-4-propoxitioxantona (FPTX), la 1-cloro-4-propoxitioxantona (CPTX) y la 1-bromo-4-propoxitioxantona (BPTX) con la actividad correspondiente de la 2-propoxitioxantona (ITX).

## 55 Resumen de la invención

Problema técnico

Dentro de la clase de fotoiniciadores de tioxantona, los fotoiniciadores basados en la 1-cloro-4-alcoxitioxanten-9-ona resultaron ser particularmente interesantes a la hora de preparar composiciones curables por radiación con una elevada velocidad de curado con LED de 395 nm. Sin embargo, se descubrió que la implementación de fotoiniciadores de tipo 1-cloro-4-alcoxitioxanten-9-ona en composiciones con base de acrilato de viniléter dio lugar a la formación inaceptable de productos de degradación migrables y volátiles.

Por lo tanto, es necesario tener fotoiniciadores batocrómicos de difusión con impedimento que sean compatibles con

las composiciones de tinta con base de acrilato de viniléter y permitan diseñar tintas de inyección de baja viscosidad y sensibles a la luz LED para aplicaciones de envasado.

#### Solución al problema

5 Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, sorprendentemente, se descubrió que las composiciones curables por radiación que incluyen un fotoiniciador polimerizable como el definido por la reivindicación 1 pudieron curarse a alta velocidad de curado exponiéndolas a radiación UV utilizando ledes de 395 nm.

#### Efectos ventajosos de la presente invención

10 El fotoiniciador polimerizable según la presente invención tiene la ventaja de que permite la formulación de composiciones curables por radiación de viscosidad extremadamente baja que no pueden obtenerse cuando se emplean fotoiniciadores poliméricos como fotoiniciadores de difusión con impedimento.

15 El fotoiniciador polimerizable según la presente invención puede utilizarse en una gran variedad de composiciones curables por radiación que pueden ser incoloras o tener color, tales como tintas de inyección, tintas flexográficas y tintas serigráficas, puesto que no tiene ninguna contribución, o una muy limitada, al color de la composición curable por radiación.

20 El fotoiniciador polimerizable según la presente invención permite la formulación de composiciones curables por radiación que no tienen o tienen muy poco olor tras el curado.

25 Otros aspectos, elementos, etapas, características y ventajas de la presente invención se harán evidentes en la siguiente descripción detallada de realizaciones preferidas de la presente invención.

Descripción de realizaciones

#### Definiciones

El término "LED" se utiliza en la divulgación de la presente invención como una abreviatura de Diodo Emisor de Luz.

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

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

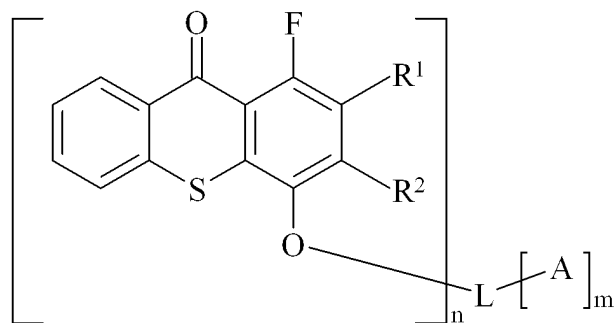
45 El término "sustituido", en p.ej. un grupo alquilo sustituido, significa que el grupo alquilo puede ser sustituido por otros átomos que los que suelen estar presentes en tal grupo, es decir carbono y hidrógeno. Por ejemplo, un grupo alquilo sustituido puede incluir un átomo de halógeno o un grupo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

50 El término "monómero monofuncional" hace referencia a un monómero que comprende sólo un grupo polimerizable, por ejemplo un grupo acrilato.

El término "monómero polifuncional" hace referencia a un monómero que comprende dos, tres o más grupos polimerizables, por ejemplo dos grupos acrilato y un grupo éter vinílico.

#### Fotoiniciadores polimerizables

55 El fotoiniciador según la presente invención es un fotoiniciador polimerizable según la Fórmula (I):



Fórmula (I),

en la que:

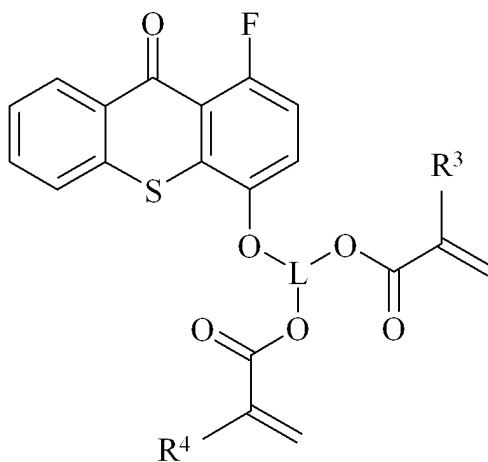
- 5 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consta de hidrógeno, un grupo alquilo no sustituido, un grupo alqueno no sustituido, un grupo alquilo no sustituido, un grupo aralquilo no sustituido, un grupo alcarilo no sustituido, un grupo arilo no sustituido o un grupo heteroarilo no sustituido, un halógeno, un grupo éter, un grupo tioéter, un grupo aldehído, un grupo cetona, un grupo éster, un grupo amida, un grupo amina y un grupo nitro, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 8 miembros,
- 10 L representa un grupo de enlace n+m-valente que comprende 1 a 30 átomos de carbono, A representa un grupo polimerizable por radicales seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo estireno, un grupo acrilamida, un grupo metacrilamida, un grupo maleato, un grupo fumarato, un grupo itaconato, un grupo éter vinílico, un grupo éter alílico, un grupo éster vinílico y un grupo éster alílico, y n y m representan independientemente un número entero del rango de 1 a 5.

- 15 En una realización del fotoiniciador polimerizable, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> ambos representan hidrógeno.

En una realización preferida del fotoiniciador polimerizable, A representa un grupo acrilato y/o un grupo metacrilato, más preferiblemente A representa un grupo acrilato.

- 20 El número de grupos polimerizables m en el fotoiniciador polimerizable según la Fórmula (I) es preferiblemente un número entero del rango de 1 a 5, más preferiblemente un número entero del rango de 2 a 4, lo más preferiblemente m tiene el valor de 2. Con un valor de 1 para m, no se excluye la posibilidad de que todavía pueda quedar fotoiniciador polimerizable sin reaccionar o productos de degradación del mismo como extraíbles de una composición curada que contenga el fotoiniciador polimerizable. Con valores de m mayores de 2, el fotoiniciador es menos móvil durante la polimerización de la composición curable por radiación, y los compuestos que tienen
- 25 múltiples grupos polimerizables tienden a reducir la flexibilidad de la composición curada. También se observó que los fotoiniciadores polimerizables que contenían más de un grupo polimerizable, preferiblemente dos grupos polimerizables, mostraron velocidades de curado más altas.

- 30 En una realización preferida, el fotoiniciador polimerizable según la presente invención se representa por la Fórmula (II):



Fórmula (II),

- 35 en la que :  
L representa un grupo de enlace trivalente que comprende 1 a 30 átomos de carbono, y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente hidrógeno o un grupo metilo.

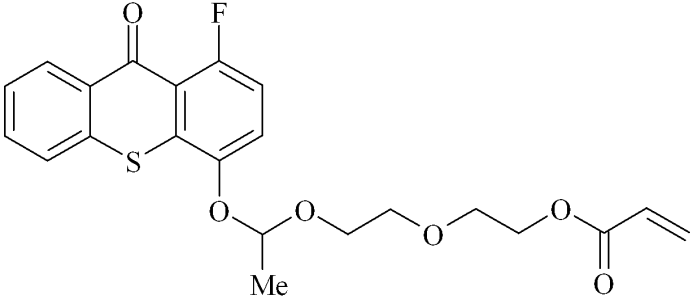
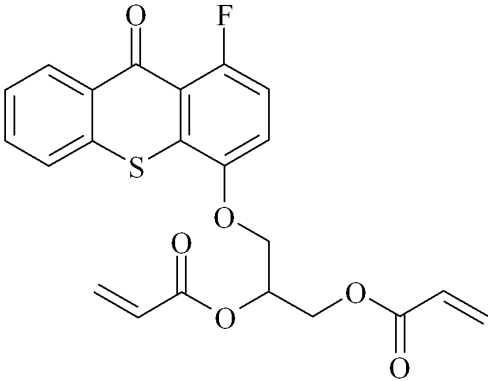
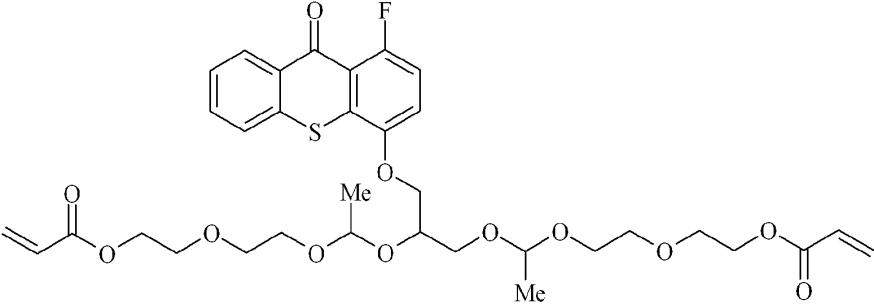
En una realización más preferida del fotoiniciador polimerizable según la Fórmula (II), R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan ambos hidrógeno.

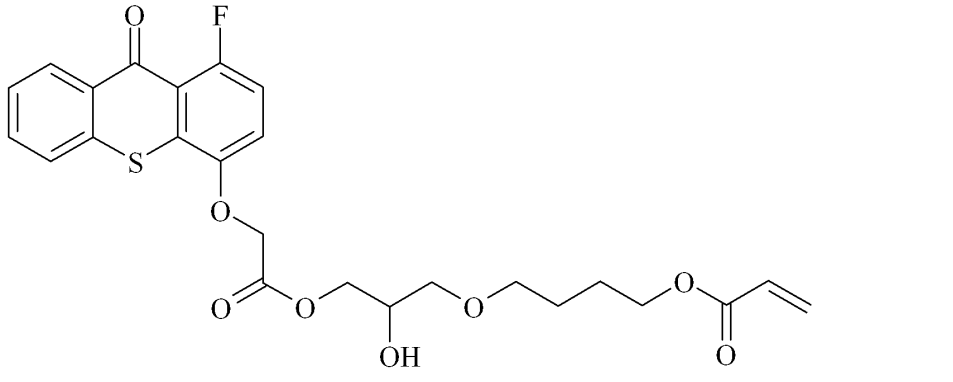
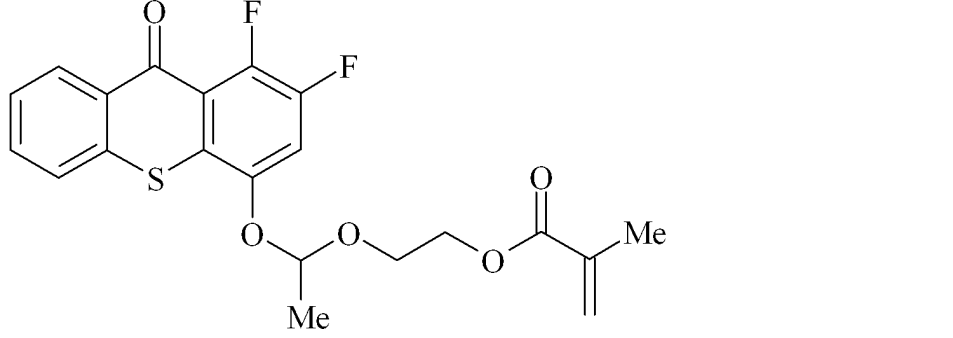
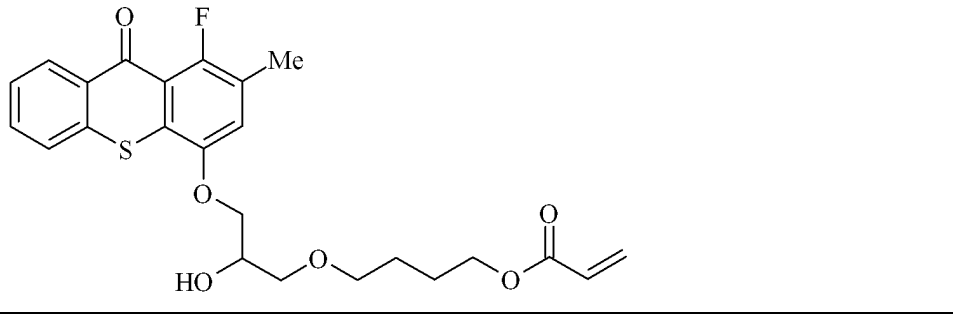
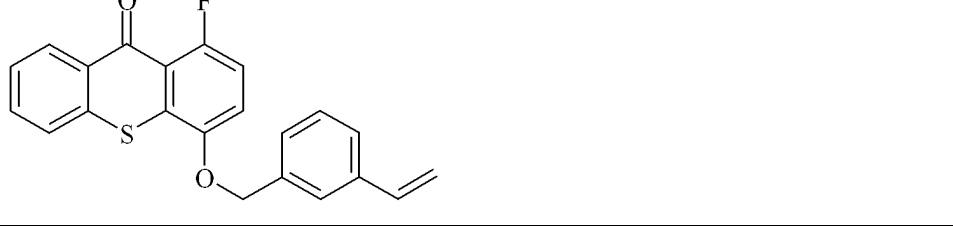
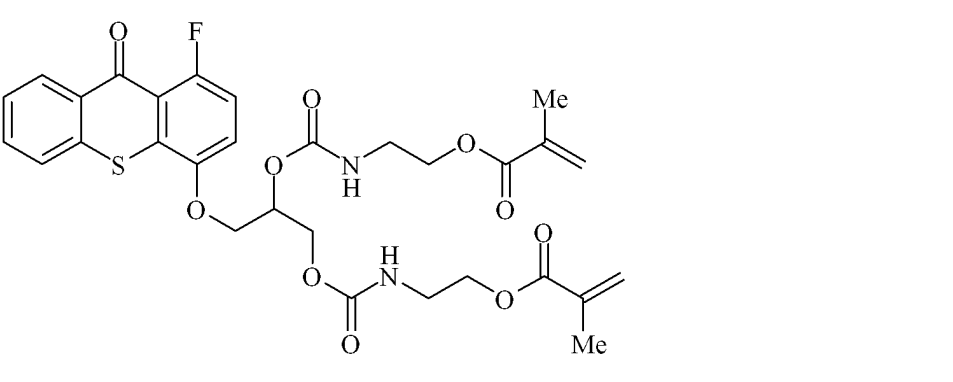
5 El tipo de grupo de enlace L en el fotoiniciador polimerizable según las Fórmulas (I) y (II) que comprende 1 a 30 átomos de carbono es de menor importancia para el funcionamiento del fotoiniciador. Es preferiblemente un grupo alquileo opcionalmente sustituido, un grupo alquenilo opcionalmente sustituido, un grupo alquinilo opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido, un grupo alcarilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido o un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido.

10 En la Tabla 1 se listan ejemplos adecuados de fotoiniciadores polimerizables, según la presente invención, sin limitarse a los mismos.

Tabla 1

15

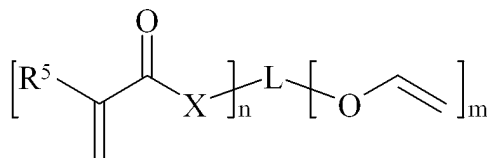
	FTX-1
	FTX-2
	FTX-3

	FTX-4
	FTX-5
	FTX-6
	FTX-7
	FTX-8

El procedimiento para la preparación un fotoiniciador polimerizable según la presente invención comprende los pasos de:

a) proporcionar un monómero según la Fórmula (III):

5



Fórmula (III),

en la que:

m y n representan independientemente un número entero del rango de 1 a 5,

10

X representa O, S o NR<sup>6</sup>,

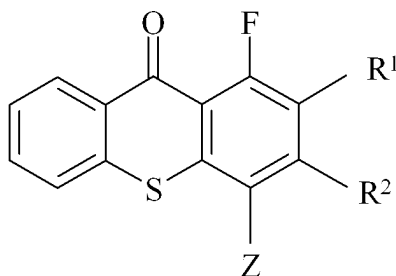
R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan independientemente hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido,

con la condición de que, si X = NR<sup>6</sup>, L y R<sup>6</sup> puedan formar conjuntamente un sistema cíclico, y

L representa un grupo de enlace, y

b) proporcionar un fotoiniciador según la Fórmula (Ia):

15



Fórmula (Ia),

en la que

20

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consta de hidrógeno, un grupo alquilo no sustituido, un grupo alqueno no sustituido, un grupo alquilo no sustituido, un grupo aralquilo no sustituido, un grupo alcarilo no sustituido, un grupo arilo no sustituido o un grupo heteroarilo no sustituido, un halógeno, un grupo éter, un grupo tioéter, un grupo aldehído, un grupo cetona, un grupo éster, un grupo amida, un grupo amina y un grupo nitro, y

Z representa un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi que comprende al menos un grupo hidroxilo, y

25

c) catalizar la reacción entre el monómero y el fotoiniciador con un catalizador hasta obtener un fotoiniciador polimerizable como se ha definido anteriormente.

En una realización preferida del fotoiniciador según la Fórmula (Ia), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> ambos representan hidrógeno.

En una realización del fotoiniciador según la Fórmula (Ia), Z representa un grupo hidroxilo.

30

En una realización más preferida, cuando Z en la Fórmula (Ia) representa un grupo hidroxilo, se hace reaccionar primero el grupo hidroxilo con otro compuesto para permitir la incorporación de una pluralidad de grupos radicalmente polimerizables. Por ejemplo, si este compuesto es 3-cloro-1,2-propanodiol, entonces es posible introducir fácilmente dos grupos radicalmente polimerizables, tal y como se ilustra mediante el Ejemplo 1b de incorporación de dos grupos acrilato que se da más adelante en la presente memoria.

35

En la realización más preferida, la reacción se realiza en ausencia de un disolvente orgánico. La ventaja es que no es necesario eliminar los disolventes orgánicos, lo cual es ventajoso tanto por motivos medioambientales como durante la fabricación de tintas de inyección curables por radiación. Estos disolventes orgánicos tienden a evaporarse en las boquillas de un cabezal de impresión por inyección de tinta cuando el tiempo de impresión es largo. Cuando se reinicie la impresora, algunas boquillas aparentarán estar obturadas (lo que equivale a que las boquillas estén estropeadas). La latencia es el tiempo que un cabezal de impresión puede dejarse en reposo y sin cubrir antes de que se estropee una boquilla.

40

Por lo tanto, una gran ventaja del presente método de preparación de los fotoiniciadores polimerizables es que no es necesario utilizar ningún disolvente orgánico y puede utilizarse el monómero según la Fórmula (III) como medio de reacción. No obstante, todavía sigue siendo posible en el método de preparación de un fotoiniciador polimerizable según la presente invención usar en la síntesis uno o más disolventes orgánicos.

45

Preferiblemente, el monómero según la Fórmula (III) se emplea no sólo como reactivo, sino también como medio de

50

reacción. La concentración del monómero según la Fórmula (II) será mucho mayor que la concentración del fotoiniciador que comprende al menos un grupo hidroxilo. La fracción molar del monómero según la Fórmula (II) con respecto al fotoiniciador que comprende al menos un grupo hidroxilo es preferiblemente de al menos 2, más preferiblemente de al menos 5 y lo más preferiblemente de al menos 7 o 10.

5 También se pueden añadir otros monómeros al medio de reacción, incluso otros monómeros según la Fórmula (III). En último caso, puede obtenerse una mezcla de diferentes fotoiniciadores polimerizables dependiendo de la concentración de los distintos monómeros según la Fórmula (III).

10 Una vez terminada la reacción, la composición curable por radiación incluye al menos un fotoiniciador polimerizable según la Fórmula (I), un monómero según la Fórmula (III) y un catalizador. En una serie de casos, el catalizador puede permanecer en la composición curable por radiación si no interfiere con la aplicación o el curado de la composición curable. Sin embargo, lo más preferible es que se elimine el catalizador. Por ejemplo, el catalizador podría ser polimérico y dar lugar a una viscosidad inaceptable para una tinta de inyección curable por radiación UV.

15 La composición resultante que incluye al menos un monómero según la Fórmula (III), capaz de ser polimerizado por radicales libres, y un fotoiniciador polimerizable según la Fórmula (I) puede utilizarse directamente para la formulación de composiciones curables por radiación y de tintas adecuadas, por ejemplo, para aplicaciones de envasado de alimentos. Además, esto presenta la ventaja de que los problemas de solubilidad generados por un fotoiniciador polimerizable aislado en una composición curable por radiación pueden evitarse de manera opcionalmente sencilla eliminando el catalizador y usando el fotoiniciador polimerizable disuelto en el monómero según la Fórmula (III) como tal para añadirlo a una composición curable por radiación.

20 Si resultase necesario para una aplicación específica, el fotoiniciador polimerizable según la Fórmula (I) podría aislarse y purificarse mediante cualquier técnica conocida en la técnica anterior, tal como la precipitación, la cristalización o, opcionalmente, la cromatografía.

25 Los catalizadores para preparar un fotoiniciador polimerizable según la presente invención incluyen los ácidos próticos con un  $pK_a$  lo suficientemente bajo, tales como el ácido clorhídrico, el ácido fosfórico, los ácidos sulfónicos, el ácido sulfúrico y los ácidos carboxílicos sustituidos con grupos que quitan electrones, tales como el flúor y el cloro.

30 Entre los catalizadores adecuados se incluyen las sales orgánicas de ácidos sulfónicos, tales como sales de piridina. El uso de ácidos sulfónicos como catalizador se ha divulgado en numerosos documentos (p.ej. Munro et al., *Bioorganic and Medicinal chemistry*, 16(3), 1279-1286 (2008), Snowden et al. *Helvetica Chimica Acta*, 89(12), 3071-3086 (2006), Lucatelli et al., *Journal of Organic Chemistry*, 67(26), 9468-9470 (2002), Wipf et al., *Tetrahedron Letters*, 40(28), 5139-5142 (1999)). Ejemplos típicos son el ácido p-toluenosulfónico, el ácido 10-alcanforsulfónico y el ácido metanosulfónico.

35 El uso de ácido clorhídrico se ha divulgado en varios documentos (por ejemplo Trofimov et al., *Tetrahedron Letters*, 49, 3104-3107 (2008)). El uso de ácido fosfórico se ha divulgado por Toshiaki et al. (*Tetrahedron Letters*, 47, 3251-3255 (2006)).

El uso de ácido sulfúrico se ha descrito por Rappe et al. (*Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 601, 84-111 (1956)).

45 El uso de ácidos carboxílicos sustituidos por sustituyentes aceptores de electrones se ha divulgado en varios documentos (p.ej. Rivillo et al., *Angewandte Chemie, International Edition*, 46(38), 7247-72450 (2007), WO2007010483 (Firmenich S.A.), Alvarez de Cienfuego et al., *Tetrahedron : asymmetry*, 17(2), 1863-1866 (2006), US 2005171062 (Allergan Inc.)). Ejemplos típicos son el ácido trifluoroacético y el ácido tricloroacético.

50 El uso de sales orgánicas de ácidos sulfónicos se ha divulgado en varios documentos (Lee et al. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 28(4), 513-514 (2007), Hattori et al., *Organic Letters*, 10(5), 717-720 (2008), Nakamura et al., *Organic Letters*, 10(2), 309-312 (2008), Nicolau et al. *Journal of the American chemical Society*, 129 (48), 14850-14851 (2007), Nakamura et al., *Tetrahedron*, 63(35), 8670-8676 (2007)). Un ejemplo típico de una sal orgánica de un ácido sulfónico es tosilato de pridinio. Ocasionalmente, también se ha informado del uso de ácidos de Lewis como catalizadores (Alper. H., *Synthesis* 1972, 81).

55 Varios metales de transición han demostrado ser eficaces como catalizadores para la síntesis de acetales asimétricos a partir de éteres de alqueno y de alcoholes (Maity, G; *Synth Commun* 1993, 23, 1667; Iqbal, J; *Synth Commun* 1989, 19, 901; Kantam, M; *Synth Commun* 1993, 23, 2225; Bhuma, V; *Synth Commun* 1992, 22, 2941; Ma, S; *Tetrahedron Lett* 1993, 34, 5269; Molnar, A, *Tetrahedron Lett* 1996, 37, 8597).

60 Con frecuencia se ha informado de que ha tenido lugar una catálisis heterogénea (Bongini, A; *Synthesis* 1979, 618; Johnston, R; *Synthesis* 1988, 393; Olah, G; *Synthesis* 1983, 892; Menger, F; *J Org Chem* 1981, 46, 5044; Hoyer, S; *Synthesis* 1986, 655; Upadhya, T; *Synth Commun* 1996, 26, 4539; Campelo, J; *Synth Commun* 1994, 24, 1345; Bandgar, B; *Synth Commun* 1995, 25, 2211; Kumar, P; *Synthesis* 1993, 1069; Chavez, F; *Synth Commun* 1992, 22, 159; Patney, H; *Synth Commun* 1991, 21, 2329; Campelo, J; *Synth Commun* 1992, 22, 2335).



También se ha informado del uso de derivados de trifenilfosfonio de acetoniolo como catalizadores para convertir alcoholes en acetales asimétricos (Hon et al., Tetrahedron, 57, 5991-6001).

5 Catalizadores particularmente preferidos se seleccionan del grupo que consta de un ácido carboxílico sustituido con un grupo aceptor de electrones, una sal orgánica de un ácido sulfónico y un catalizador heterogéneo, preferiblemente seleccionado de una sal de resinas reticuladas que comprenden vinilpiridina y resinas reticuladas que comprenden ácido sulfónico.

10 Los catalizadores lo más preferidos se seleccionan del grupo que consta de ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético, tosilato de piridinio, clorhidrato de poli(vinilpiridina) reticulado, tosilato de poli(vinilpiridinio) y intercambiadores de iones sustituidos por ácido sulfónico.

15 El catalizador de acetalización puede eliminarse mediante cualquier técnica conocida por los expertos en el arte. Preferiblemente, el catalizador se elimina por filtración, neutralización, seguida de filtración, neutralización en un intercambiador de iones o una resina básica y extracción.

20 Puede utilizarse cualquier monómero adecuado según la Fórmula (III), incluyendo los divulgados más adelante en la presente memoria mediante la Fórmula (IV) y la Fórmula (V) y en la Tabla 2.

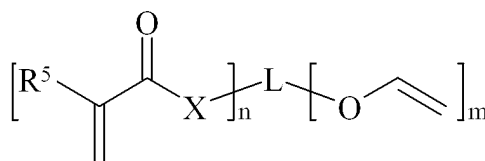
La síntesis de fotoiniciadores polimerizables según las Fórmulas (I) y (II) se ilustra, a modo de ejemplo, en los Ejemplos 1a a 1d.

Composiciones curables por radiación

25 El fotoiniciador polimerizable según la presente invención puede usarse en cualquier composición curable por radiación, pero se utiliza ventajosamente para preparar composiciones curables por radiación de baja viscosidad tales como las tintas de inyección y las tintas flexográficas.

30 El fotoiniciador polimerizable según la presente invención también puede utilizarse ventajosamente en composiciones curables por radiación para reducir la cantidad de sustancias extraíbles y volátiles tras el curado con respecto a, por ejemplo, otros tipos de fotoiniciadores de tioxantona, tales como p.ej. fotoiniciadores con base de 1-cloro-4-alcoxitioxanten-9-ona. Este efecto se observa especialmente para composiciones curables por radiación que contienen monómeros de acrilato de éter vinílico y derivados de los mismos.

35 En una realización, la composición curable por radiación incluye  
a) un fotoiniciador polimerizable según la presente invención, y  
b) un monómero según la Fórmula (III):



Fórmula (III),

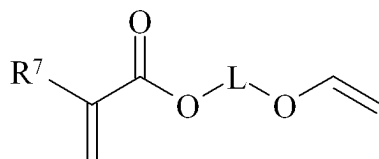
en la que:

m y n representan independientemente un número entero del rango de 1 a 5,

X representa O, S o NR<sup>6</sup>,

45 R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan independientemente hidrógeno o un grupo alquilo opcionalmente sustituido, con la condición de que, si X = NR<sup>6</sup>, L y R<sup>6</sup> puedan formar conjuntamente un sistema cíclico, y L representa un grupo de enlace.

50 En una realización preferida, el monómero según la Fórmula (III) tiene una estructura según la Fórmula (IV) :



Fórmula (IV),

en la que:

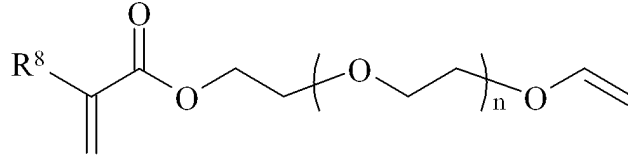
R<sup>7</sup> representa hidrógeno o un grupo metilo, y

55 L representa un grupo de enlace divalente seleccionado del grupo que consta de un grupo alquilenos opcionalmente

sustituido, un grupo alquenileno opcionalmente sustituido, un grupo alquinileno opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquileno opcionalmente sustituido y un grupo alquileo que comprende éter.

En la realización lo más preferida, R<sup>7</sup> representa hidrógeno.

5 En otra realización preferida, el monómero según la Fórmula (III) o la Fórmula (IV) tiene una estructura según la Fórmula (V):



Fórmula (V),

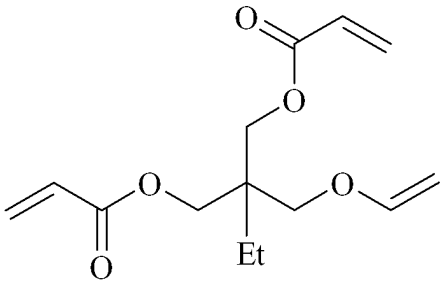
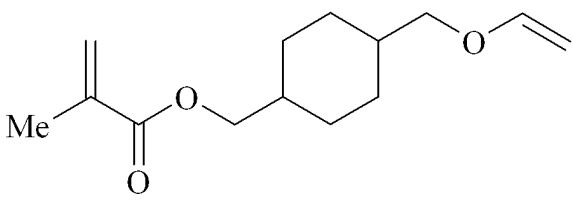
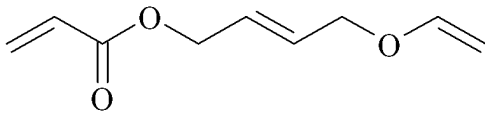
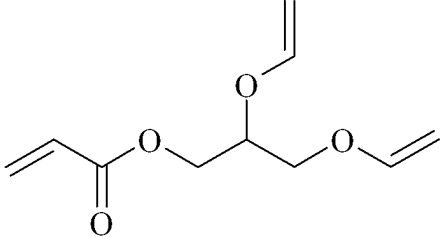
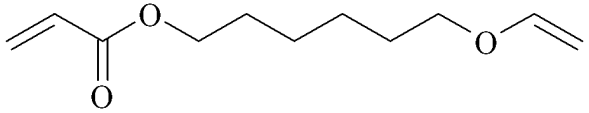
10 en la que :  
R<sup>8</sup> representa hidrógeno o un grupo metilo, y  
n representa un número entero del rango de 0 a 4.

15 En la realización lo más preferida, R<sup>8</sup> representa hidrógeno y n es igual a 1.

En la Tabla 2 se listan ejemplos típicos de monómeros según la presente invención, sin limitarse a los mismos.

Tabla 2

	MONO-1
	MONO-2
	MONO-3
	MONO-4
	MONO-5
	MONO-6

	MONO-7
	MONO-8
	MONO-9
	MONO-10
	MONO-11

En la composición curable por radiación puede usarse un único fotoiniciador polimerizable según la presente invención. Sin embargo, es ventajoso utilizar una mezcla de uno o más fotoiniciadores polimerizables según la presente invención y, opcionalmente, otros fotoiniciadores, preferiblemente fotoiniciadores de difusión con impedimento. La ventaja estriba en que se amplía el espectro de absorción de la radiación UV y/o se obtienen efectos sinérgicos entre fotoiniciadores, lo cual acelera la polimerización de los monómeros y oligómeros presentes en la composición curable por radiación.

Tanto los fotoiniciadores de tipo I como los de tipo II pueden emplearse en la presente invención solos o combinados. 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 coiniciador o sinergista de polimerización.

En CRIVELLO, J.V., et al. VOLUME III: *Photoinitiators for Free Radical Cationic*, 2ª edición, editado por BRADLEY, G., Londres, Reino Unido: John Wiley and Sons Ltd, 1998. págs. 287-294, se describen fotoiniciadores adecuados. Se prefiere usar análogos de difusión con impedimento de estos fotoiniciadores.

Un fotoiniciador de difusión con impedimento es un fotoiniciador que presenta una movilidad muy inferior en una capa curada de la composición curable 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. El fotoiniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente del grupo que consta de fotoiniciadores

- 5 multifuncionales no poliméricos, fotoiniciadores poliméricos y fotoiniciadores polimerizables. Los fotoiniciadores di- o multifuncionales no poliméricos comúnmente tienen un peso molecular de entre 300 y 900 Dalton. Los fotoiniciadores monofuncionales no polimerizables con un peso molecular en este rango no son fotoiniciadores de difusión con impedimento. Lo más preferiblemente, el fotoiniciador de difusión con impedimento es un iniciador polimerizable, ya que el efecto sobre el aumento de viscosidad de la composición curable por radiación es mucho menor en comparación con el de otro tipo de iniciadores de difusión con impedimento, tales como los fotoiniciadores poliméricos.
- 10 Un fotoiniciador de difusión con impedimento adecuado puede contener uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un fotoiniciador del tipo Norrish I seleccionado del grupo que consta de benzoinéteres, bencil cetales,  $\alpha,\alpha$ -dialcoxiacetofenonas,  $\alpha$ -hidroxialquilfenonas,  $\alpha$ -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina,  $\alpha$ -haloacetonas,  $\alpha$ -halosulfonas y fenilglioxalatos.
- 15 Un fotoiniciador de difusión con impedimento adecuado puede contener uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un iniciador del tipo Norrish II seleccionado del grupo que consta de benzofenonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas.
- 20 Otros fotoiniciadores de difusión con impedimento adecuados son descritos en EP 2053101 A 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 los documentos EP 2065362 A (AGFA GRAPHICS) y EP 2161264 A (AGFA GRAPHICS), incorporados al presente documento como referencia.
- 30 Una cantidad preferida de fotoiniciador es de entre el 0 y el 50% en peso con respecto al peso total de la tinta o dispersión de pigmento curable, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 20% en peso con respecto al peso total de la tinta o dispersión de pigmento curable, y lo más preferiblemente de entre el 0,3 y el 15% en peso con respecto al peso total de la tinta o dispersión de pigmento curable.
- 35 La composición curable por radiación incluye preferiblemente al menos un colorante, pero también puede ser un líquido incoloro. En el caso de tintas de inyección curables por radiación, una tinta de inyección incolora así puede usarse, por ejemplo, para mejorar la brillantez de una imagen impresa según el método de impresión por inyección de tinta.
- 40 Las composiciones curables por radiación son preferiblemente composiciones no acuosas. El término "no acuosa" hace referencia a un vehículo líquido que no debe contener agua. Sin embargo, algunas veces puede presentarse una pequeña cantidad de agua, generalmente inferior al 5% en peso en relación con el peso total de la composición o tinta. Esta agua no se añade intencionadamente, sino que entra en la formulación a través de otros componentes en forma de contaminación, como por ejemplo disolventes orgánicos polares. Las cantidades de agua superiores al 5% en peso tienden a hacer que las composiciones y tintas curables por radiación sean inestables, por lo que el contenido de agua es preferiblemente inferior al 1% en peso en relación con el peso total de la tinta o composición curable por radiación y lo más preferiblemente no hay contenido de agua alguno.
- 45 Las composiciones y tintas curables por radiación preferiblemente no contienen un componente evaporable, como un disolvente orgánico. Sin embargo, en ocasiones puede resultar ventajoso incorporar una cantidad pequeña de un disolvente orgánico para mejorar la adhesión a la superficie de un sustrato tras el curado por UV. En este caso, la cantidad de disolvente añadida puede encontrarse en cualquier rango que no ocasione problemas de resistencia al disolvente y a compuestos orgánicos volátiles (COV), y es, preferiblemente, de entre el 0,1 y el 10,0% en peso, particularmente preferiblemente de entre el 0,1 y el 5,0% en peso, con respecto al peso total de la composición curable.
- 50 La composición curable por radiación es preferiblemente una tinta de inyección curable por radiación que no incluye un disolvente orgánico o agua.
- 55 Un conjunto de tintas de inyección curables por radiación por radicales libres comprende al menos dos diferentes tintas de inyección de la presente invención, en el que al menos una tinta de inyección contiene preferiblemente uno o más colorantes, preferiblemente uno o más pigmentos de color.
- 60 El conjunto de tintas curables comprende al menos una tinta amarilla curable (Y), al menos una tinta cian curable (C) y al menos una tinta magenta curable (M) y preferiblemente también al menos una tinta negra curable (K). Además, el conjunto de tintas CMYK curables puede ampliarse con tintas adicionales como tinta roja, verde, azul y/o naranja para aumentar adicionalmente la gama de colores (gamut). Asimismo, el conjunto de tintas CMYK puede ampliarse mediante la combinación de tintas de 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 granularidad.
- 65 La tinta curable por radiación pigmentada contiene preferiblemente un dispersante, más preferiblemente un

dispersante polimérico, para dispersar el pigmento. La tinta curable pigmentada puede contener un sinergista de dispersión para mejorar la calidad de la dispersión y la estabilidad de la tinta. Preferiblemente, al menos la tinta magenta contiene un sinergista de dispersión. Puede usarse una mezcla de sinergistas de dispersión para mejorar aún más la estabilidad de la dispersión.

5 La viscosidad de la composición o tinta de inyección curable por radiación es preferiblemente inferior a 20 mPa.s a 45°C y a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup>, más preferiblemente entre 1 y 14 mPa.s a 45°C y a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup>.

10 Para la impresión de alta resolución a alta velocidad, la viscosidad medida a 45°C es preferiblemente inferior a 10 mPa.s a 45°C y a una velocidad de cizallamiento de 90 s<sup>-1</sup>. Tal medición puede llevarse a cabo con un viscosímetro de tipo Brookfield DV-II+ a 45°C y a una velocidad de 12 rotaciones por minuto.

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

20 La composición o tinta de inyección curable puede contener además al menos un inhibidor para mejorar la estabilidad térmica de la tinta.

La composición o tinta de inyección curable puede contener además al menos un agente tensioactivo para obtener buenas características de difusión sobre un sustrato.

#### Monómeros y oligómeros

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

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

40 Son monómeros y oligómeros particularmente preferidos aquellos listados en los párrafos [0106] a [0115] del documento EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS), incorporado al presente documento como referencia específica.

#### Coiniciadores

45 Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, la composición o tinta curable por radiación UV puede contener, además, iniciadores. Ejemplos adecuados de iniciadores pueden categorizarse en tres grupos:

(1) aminas alifáticas terciarias tales como metildietanolamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, trietilamina y N-metilmorfolina,  
 (2) aminas aromáticas tales como amilparadimetilaminobenzoato, 2-n-butoxietil-4-(dimetilamino) benzoato, 2-(dimetilamino)etilbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato y 2-etilhexil-4-(dimetilamino)benzoato, y  
 (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 iniciadores.

55 Cuando se utilizan uno o más iniciadores en la composición curable por radiación, estos iniciadores son preferiblemente, por razones de seguridad, iniciadores de difusión con impedimento, especialmente para aplicaciones de envasado de alimentos.

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

65 En otra realización preferida, los fotoiniciadores según la presente invención se usan en una composición curable

por radiación que comprende al menos un coinizador etilénicamente insaturado oligomérico, multifuncional o polimerizable seleccionado del grupo que consta de aminas terciarias alifáticas y compuestos aromáticos dialquilamino-sustituídos, prefiriéndose compuestos aromáticos dialquilamino-sustituídos, siendo los más preferidos los derivados del ácido 4-dialquilaminobenzoico.

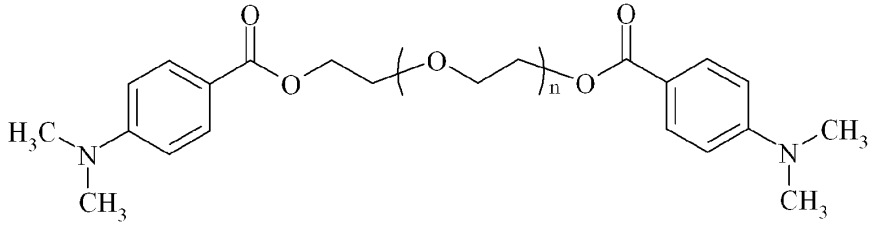
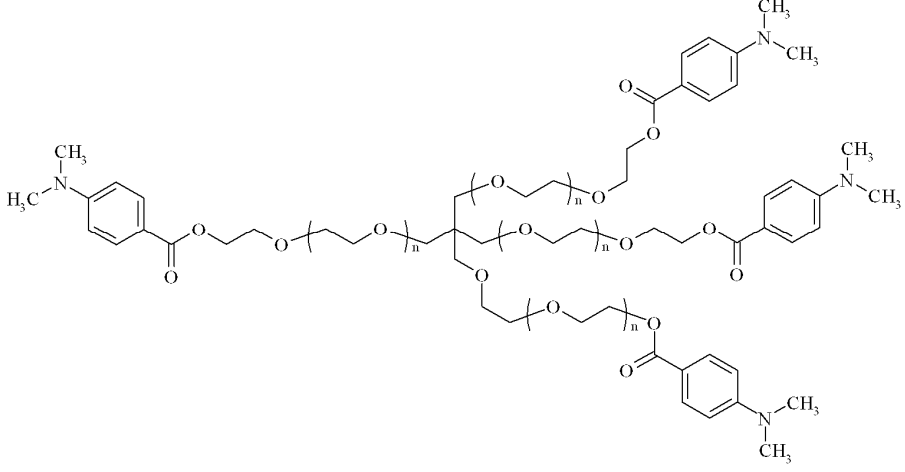
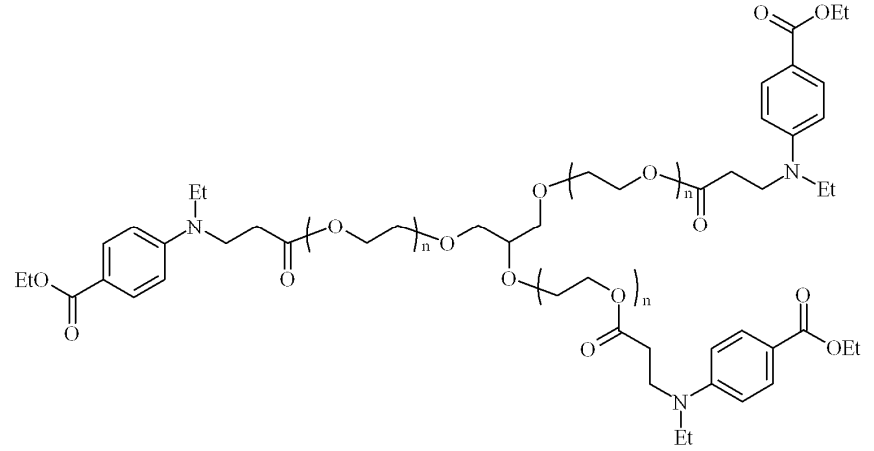
5

En la Tabla 3 se listan ejemplos adecuados de coinizadores oligoméricos, sin limitarse a los mismos.

10

15

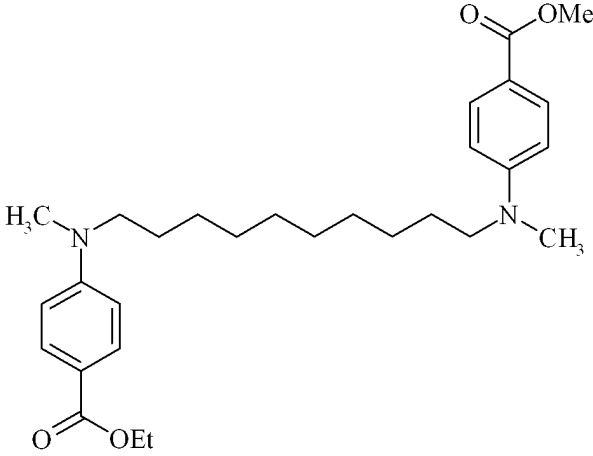
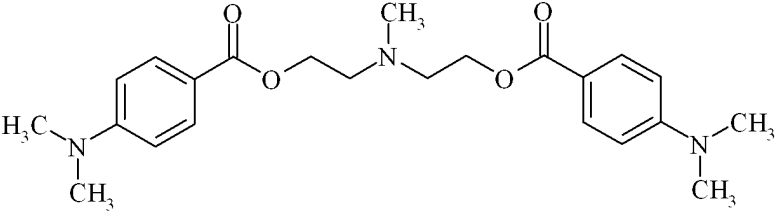
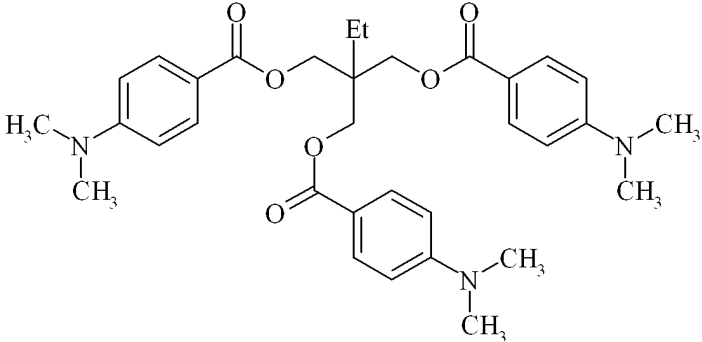
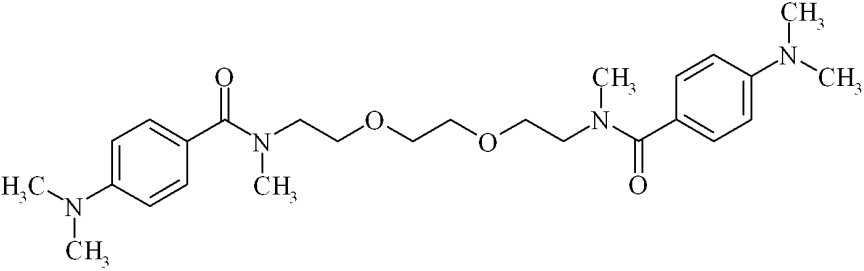
Tabla 3

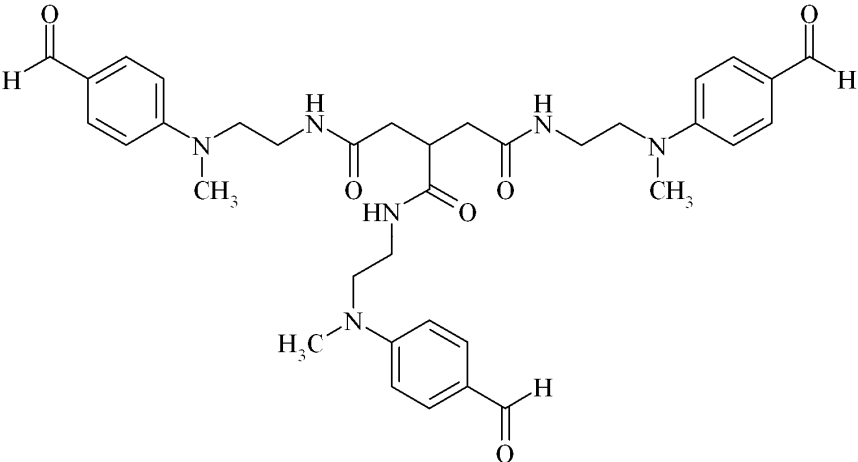
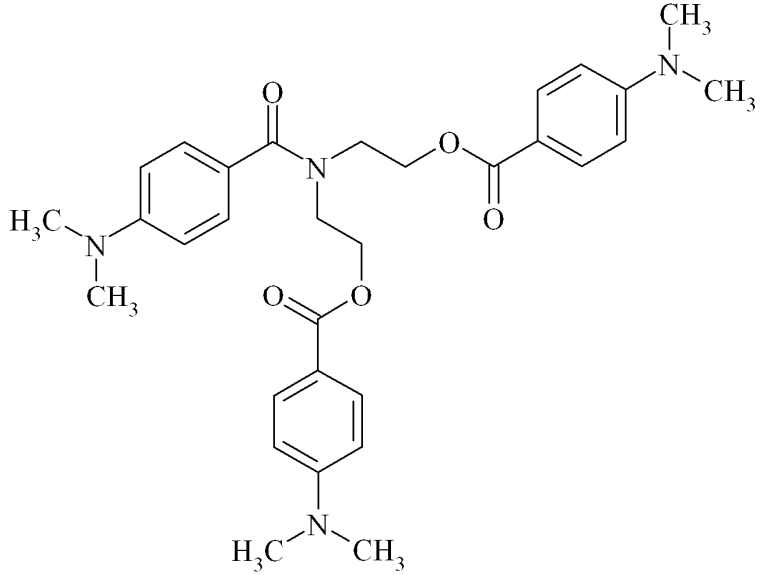
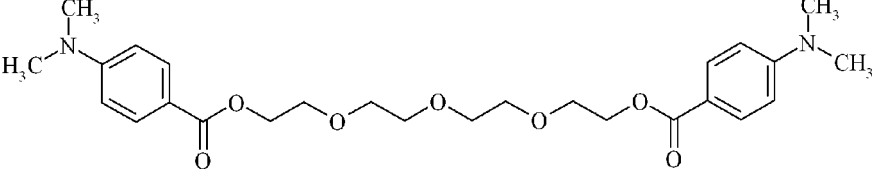
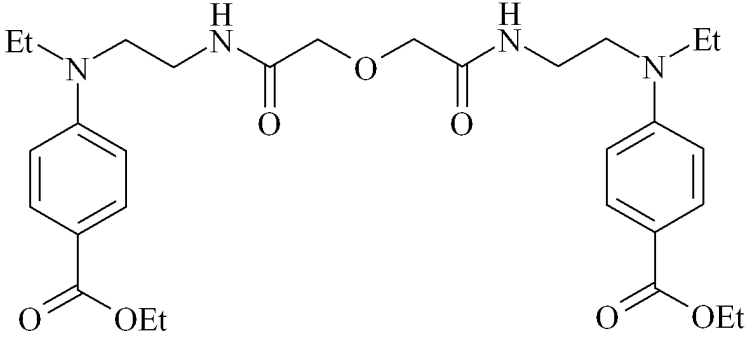
 <p style="text-align: center;">n : 13 de promedio</p>	OCI-1
 <p style="text-align: center;">n : 3 de promedio</p>	OCI-2
 <p style="text-align: center;">n : 7 de promedio</p>	OCI-3

Los iniciadores oligoméricos difieren de los iniciadores multifuncionales en que los iniciadores oligoméricos tienen una distribución de peso y un peso molecular promedio  $M_w$ , mientras que los iniciadores multifuncionales tienen solamente un único peso molecular distinto y una única estructura química. Por ejemplo, el iniciador oligomérico OCI-1 en la Tabla 3 puede incluir el iniciador multifuncional MCI-7 de la Tabla 4. Además, los iniciadores oligoméricos tienen un peso molecular que es inferior a alrededor de 1.500. Algunos iniciadores poliméricos preferidos son iniciadores poliméricos hiperramificados, como se divulga en el documento EP 1616897 A (AGFA).

En la Tabla 4 se listan ejemplos adecuados de iniciadores multifuncionales, sin limitarse a los mismos.

Tabla 4

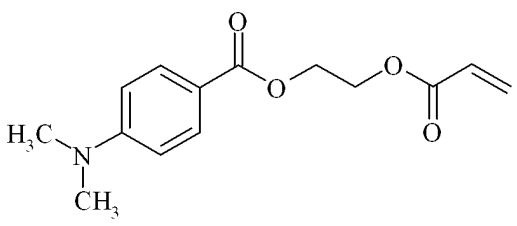
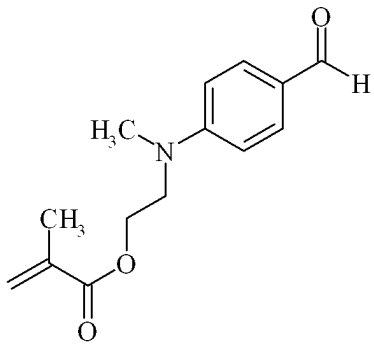
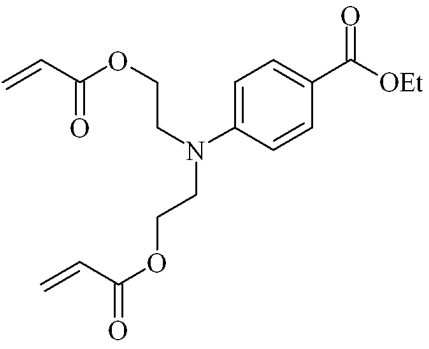
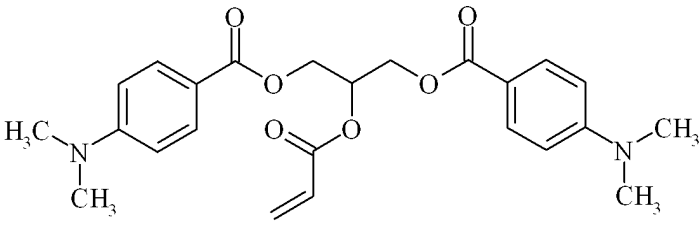
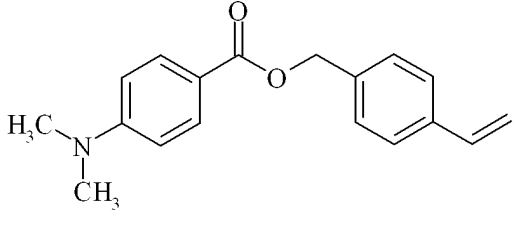
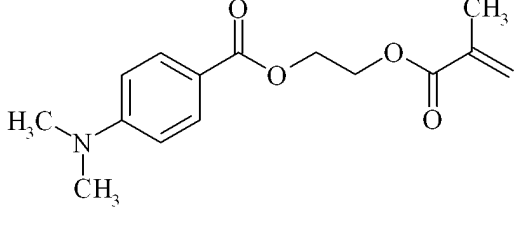
	MCI-1
	MCI-2
	MCI-3
	MCI-4

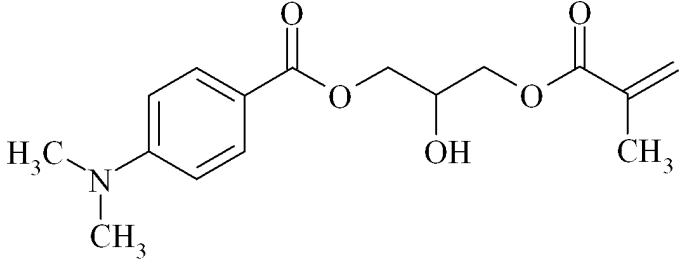
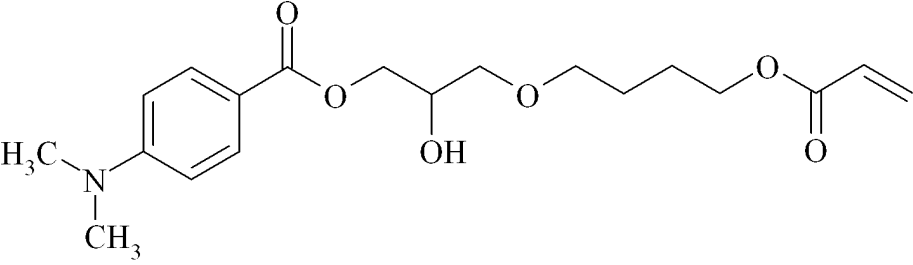
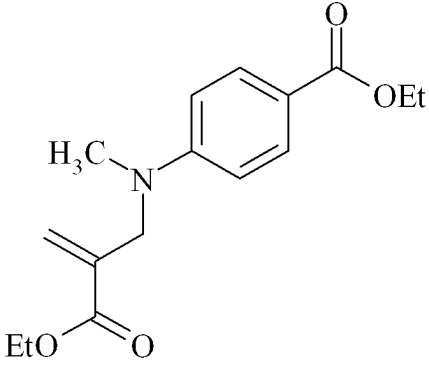
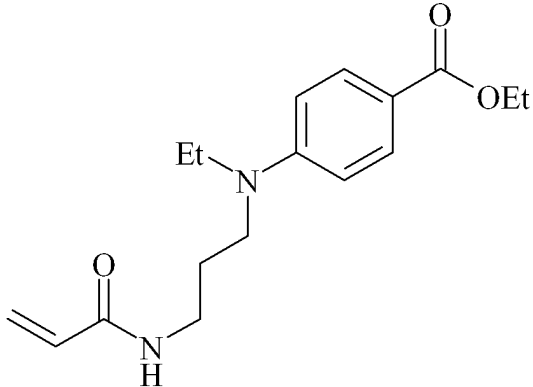
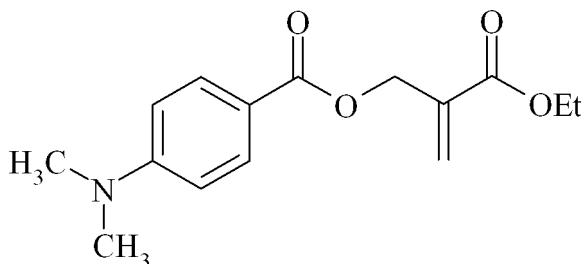
	MCI-5
	MCI-6
	MCI-7
	MCI-8

En la Tabla 5 se listan ejemplos adecuados de co iniciadores etilénicamente insaturados polimerizables, sin limitarse a los mismos.



Tabla 5

	PCI-1
	PCI-2
	PCI-3
	PCI-4
	PCI-5
	PCI-6

 <chem>CN(C)c1ccc(cc1)C(=O)OCC(O)COCC(=O)C=C</chem>	PCI-7
 <chem>CN(C)c1ccc(cc1)C(=O)OCC(O)COCCCCOC(=O)C=C</chem>	PCI-8
 <chem>CCOC(=O)c1ccc(cc1)N(C)CNC(=C)C(=O)OCC</chem>	PCI-9
 <chem>CCOC(=O)c1ccc(cc1)N(CC)CCNC(=O)C=C</chem>	PCI-10
 <chem>CN(C)c1ccc(cc1)C(=O)OCC(=C)C(=O)OCC</chem>	PCI-11

	PCI-12
	PCI-13
	PCI-14
	PCI-15

- 5 Preferiblemente, la composición curable por radiación comprende el coiniador de difusión con impedimento en una cantidad del 0,1% en peso al 50% en peso, más preferiblemente en una cantidad del 0,5% en peso al 25% en peso, lo más preferiblemente en una cantidad del 1% en peso al 10% en peso con respecto al peso total de la composición curable por radiación.

#### Inhibidores

- 10 Las composiciones y tintas curables por radiación pueden contener un inhibidor de polimerización. Entre los inhibidores de polimerización adecuados se incluyen antioxidantes de tipo fenol, fotoestabilizadores de amina con impedimento estérico, antioxidantes de tipo fósforo y monometil éter de hidroquinona utilizado comúnmente en monómeros de (met)acrilato. También pueden utilizarse hidroquinona, t-butilcatecol, pirogalol y 2,6-di-terc.butil-4-metilfenol (= BHT).
- 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.

El inhibidor es preferiblemente un inhibidor polimerizable.

5 Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización puede reducir la velocidad de curado, es preferible que se determine la cantidad capaz de evitar la polimerización antes del mezclado. Preferiblemente, la cantidad de un inhibidor de polimerización es inferior al 5% en peso con respecto al peso total de la composición o tinta curable por radiación, más preferiblemente inferior al 3% en peso con respecto al peso total de la composición o tinta curable por radiación.

## 10 Colorantes

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

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

20 En los párrafos [0128] a [0138] del documento WO 2008/074548 (AGFA) se divulgan pigmentos adecuados.

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.

35 También es posible utilizar mezclas de pigmentos en las dispersiones de pigmento. En determinadas aplicaciones de tinta de inyección, se prefiere una tinta de inyección negra neutra que puede obtenerse, por ejemplo, mezclando un pigmento negro y un pigmento cian en la tinta. La aplicación de tinta de inyección también puede requerir uno o varios colores suplementarios, por ejemplo para impresión por inyección de tinta de envases o la impresión por inyección de tinta de textiles. Los colores plateados y dorados suelen ser deseables para la impresión por inyección de tinta de cartelería o mostradores de tiendas.

40 Pueden utilizarse pigmentos no orgánicos en las dispersiones de pigmento. Los pigmentos particularmente preferidos son C.I. Pigment Metal 1, 2 y 3. Ejemplos ilustrativos de los pigmentos inorgánicos son rojo de óxido de hierro (III), rojo de cadmio, azul ultramar, azul de Prusia, verde de óxido de cromo, verde cobalto, ámbar, negro de titanio y negro de hierro sintético.

45 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.

50 El tamaño medio en número de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 y 1  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de entre 0,070 y 0,300  $\mu\text{m}$  y particularmente preferiblemente de entre 0,080 y 0,200  $\mu\text{m}$ . Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento no supera los 0,150  $\mu\text{m}$ . Un tamaño de partícula medio inferior a 0,050  $\mu\text{m}$  es menos deseable a causa de la disminución de la solidez a la luz, aunque lo es también porque las partículas de pigmento de tamaño muy reducido o las moléculas de pigmento individuales de las mismas siguen presentando la posibilidad de extracción en las aplicaciones de envasado de alimentos. El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento se determina con un Brookhaven Instruments Particle Sizer B190plus 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 B190plus son : 5 ensayos a 23 °C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

55 Sin embargo, en el caso de dispersiones 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 GRAPHICS) 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. Los párrafos [0117] y [0118] del documento WO 2008/074548 (AGFA GRAPHICS) describen pigmentos de dióxido de titanio adecuados.

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 5% 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 30%, más preferiblemente en una proporción del 5% al 25% 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

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

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

En la sección "Dispersantes", más concretamente en los párrafos [0064] a [0070] y [0074] a [0077] del documento EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS), incorporado al presente documento como referencia específica, se muestra una lista de dispersantes poliméricos adecuados.

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular promedio en número Mn de entre 500 y 30.000, más preferiblemente de entre 1.500 y 10.000.

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

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, una dispersidad polimérica DP inferior a 2, más preferiblemente inferior a 1,75 y lo más preferiblemente inferior a 1,5.

Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:

- dispersantes DISPERBYK™, disponibles a través de BYK CHEMIE GMBH,
- dispersantes SOLSPERSE™, disponibles a través de NOVEON,
- dispersantes TEGO™ DISPERS™, de EVONIK,
- dispersantes EDAPLAN™, de MÜNZING CHEMIE,
- dispersantes ETHACRYL™, de LYONDELL,
- dispersantes GANEX™ de ISP,
- dispersantes DISPEX™ y EFKA™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC,
- dispersantes DISPONER™, de DEUCHEM, y
- dispersantes JONCRYL™, de JOHNSON POLYMER.

Entre los dispersantes poliméricos particularmente preferidos se incluyen los dispersantes Solsperse™, de NOVEON, los dispersantes Efska™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC (BASF) y los dispersantes Disperbyk™, de BYK CHEMIE GMBH. Los dispersantes particularmente son los dispersantes Solsperse™ 32000, 35000 y 39000 de NOVEON.

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

#### Sinergistas de dispersión

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

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

20 Algunos sinergistas de dispersión adecuados disponibles en el mercado incluyen Solsperse™ 5000 y Solsperse™ 22000, de NOVEON.

25 Los pigmentos particularmente preferidos para la tinta magenta usada son un pigmento de dicetopirrololpirrol o un pigmento de quinacridona. Entre los sinergistas de dispersión adecuados se incluyen aquellos divulgados en los documentos EP 1790698 A (AGFA GRAPHICS), EP 1790696 A (AGFA GRAPHICS), WO 2007/060255 (AGFA GRAPHICS) y EP 1790695 A (AGFA GRAPHICS).

30 En la dispersión del pigmento Pigment Blue C.I. 15:3, se prefiere la utilización de un sinergista de dispersión de Cufalocianina sulfonada, como por ejemplo Solsperse™ 5000 de NOVEON. Entre los sinergistas de dispersión adecuados para tintas de inyección amarilla se incluyen aquellos divulgados en el documento EP 1790697 A (AGFA GRAPHICS).

35 En una realización preferida, el sinergista de dispersión incluye uno, dos o más grupos ácido carboxílico y preferiblemente no incluye grupos ácido sulfónico.

#### Tensioactivos

40 Las composiciones y tintas curables por radiación pueden contener un agente tensioactivo. El/los tensioactivo(s) puede(n) ser aniónico(s), catiónico(s), no iónico(s) o zwitteriónico(s) y suele(n) añadirse en una cantidad total inferior al 10% en peso con respecto al peso total de la composición o tinta curable por radiación y, particularmente, en una cantidad total inferior al 5% en peso con respecto al peso total de la composición o tinta curable por radiación.

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

50 Entre los tensioactivos adecuados se incluyen tensioactivos fluorados, sales de ácidos grasos, ésteres de sales de un alcohol superior, sales de sulfonato de alquilbenceno, sales de ésteres de sulfosuccinato y sales de ésteres de fosfato de un alcohol superior (por ejemplo, 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.).

55 Entre los tensioactivos preferidos se incluyen los tensioactivos de flúor (tales como hidrocarburos fluorados) y tensioactivos de silicona. Las siliconas son típicamente siloxanos y pueden ser alcoxiladas, modificadas con poliéter, modificadas con poliéster, hidroxí funcionales modificadas con poliéter, modificadas con amina, modificadas con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de los mismos. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo polidimetilsiloxanos.

65

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

El compuesto fluorado o de silicona usado como tensioactivo es preferiblemente un tensioactivo reticulable. Entre los compuestos polimerizables adecuados que tengan efectos tensioactivos se incluyen copolímeros de poliacrilato, acrilatos modificados con silicona, metacrilatos modificados con silicona, siloxanos acrilados, siloxanos modificados con acrílico modificados con poliéter, acrilatos fluorados y metacrilatos fluorados. Estos acrilatos pueden ser (met)acrilatos monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y de una funcionalidad aún superior

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

Los tensioactivos de silicona a menudo se prefieren en composiciones y tintas de inyección curables, especialmente los tensioactivos de silicona reactivos, que pueden polimerizarse junto con los compuestos polimerizables durante la etapa de curado.

#### Preparación de composiciones y tintas pigmentadas curables por radiación

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En general, es deseable preparar las tintas de inyección en forma de una molienda de molino concentrada, la cual

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

5

#### Procedimientos de impresión por inyección de tinta

El fotoiniciador polimerizable según la presente invención se usa preferiblemente para iniciar la polimerización de monómeros en una composición curable por radiación utilizando radiación UV con una longitud de onda superior a 360 nm.

10

En una realización preferida, la composición curable por radiación que incluye el fotoiniciador polimerizable según la presente invención se usa en un procedimiento de impresión por inyección de tinta.

15

El procedimiento de impresión por inyección de tinta comprende preferiblemente los pasos de:

a) proporcionar una composición curable por radiación que incluye un fotoiniciador polimerizable según la presente invención en un dispositivo de impresión por inyección de tinta,

b) depositar la composición curable por radiación sobre un elemento receptor de tinta mediante el dispositivo de impresión por inyección de tinta, y

20

c) at curar al menos parcialmente la composición curable por radiación utilizando radiación UV con una longitud de onda superior a 360 nm.

En una realización preferida, el elemento receptor de tinta es un elemento receptor de tinta sustancialmente no absorbente. El término “elemento receptor de tinta de inyección sustancialmente no absorbente” hace referencia a cualquier elemento receptor de tinta de impresión por inyección que cumpla con al menos uno de los dos criterios siguientes:

25

1) La penetración de la tinta en el elemento receptor de tinta de inyección no supera los 2  $\mu\text{m}$ ,

2) No desaparece más del 20% de una gota de 100 pL eyectada sobre la superficie del elemento receptor de tinta de inyección en el mismo en un lapso de 5 segundos. Si existen una o más capas recubiertas, el espesor en seco debe ser inferior a 5  $\mu\text{m}$ . Los expertos en la técnica pueden utilizar un método analítico estándar para determinar si un elemento receptor de tinta se ajusta a uno o a ambos de los criterios mencionados anteriormente relativos al elemento receptor de tinta sustancialmente no absorbente. Por ejemplo, tras eyectar la tinta sobre la superficie receptora de tinta, es posible retirar una porción del receptor de tinta para su examen mediante microscopía electrónica de transmisión con el fin de determinar si la profundidad de penetración de la tinta es superior a 2  $\mu\text{m}$ . En el siguiente artículo se puede consultar más información sobre los métodos analíticos: DESIE, G, et al. *Influence of Substrate Properties in Drop on Demand Printing* [Influencia de las propiedades del sustrato en la impresión de gota a demanda]. *Proceedings of Imaging Science and Technology's 18th International Conference on Non Impact Printing [Resultados del 18º Congreso Internacional de Ciencias y Tecnología de la Imagen en la Impresión sin Impacto]*. 2002, p. 360-365.

30

35

40

#### Dispositivos de impresión por inyección de tinta

Las composiciones y tintas de inyección curables por radiación pueden eyectarse mediante uno o más cabezales de impresión, eyectando pequeñas gotas de tinta de una manera controlada a través de boquillas sobre una superficie receptora de tinta, que se está moviendo con respecto al cabezal o a los cabezales de impresión.

45

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

50

55

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

60

65



Dispositivos de curado

Las composiciones y tintas de inyección curables por radiación según la presente invención pueden curarse exponiéndolas 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 la composición 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, tal como un LED. Por tanto, puede utilizarse una fuente de radiación fija, es decir, una fuente de radiación UV de curado conectada a la fuente de radiación a través de un medio conductor de radiación flexible, como un haz de cable de fibra óptica o un tubo flexible con reflexión interna.

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

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  
30 fuente de luz UV-A debido a la dispersión de luz reducida de la misma, dando como resultado un curado interior más eficaz.

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

- 35
- UV-A: de 400 nm a 320 nm
  - UV-B: de 320 nm a 290 nm
  - UV-C: de 290 nm a 100 nm.

40 En una realización preferida del procedimiento de impresión por inyección de tinta según la presente invención, 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.

45 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.

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

Aplicación industrial

60 El fotoiniciador polimerizable según la presente invención puede utilizarse para preparar composiciones y tintas curables por radiación que, tras curarse, tienen que tener una cantidad mínima de compuestos extraíbles y volátiles en aplicaciones tales como las de envasado de alimentos, que conllevan, por ejemplo, una impresión por inyección de tinta de envases en tiradas cortas o una impresión flexográfica sobre materiales de envasado.

65 No obstante, el fotoiniciador polimerizable también puede emplearse en aplicaciones de composiciones y tintas curables por radiación que tengan requisitos menos estrictos sobre extraíbles y volátiles, tales como, por ejemplo, la

impresión de cartelería y vallas publicitarias, puesto que aumenta la seguridad del operador a la hora de preparar estos carteles y vallas publicitarias.

5 El fotoiniciador polimerizable también puede utilizarse ventajosamente no sólo en la preparación de planchas de impresión litográfica, tal y como se ilustra en el documento US 2008008966 (FUJIFILM), o de planchas de impresión flexográfica, tal y como se ilustra en el documento US 2006055761 (AGFA GRAPHICS), sino también en la preparación de las tintas flexográficas o litográficas curables por radiación que hay que usar con estas planchas de impresión, tal y como se ilustra en el documento US 2009018230 (CIBA).

10 Ejemplos

Materiales

15 Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como ALDRICH CHEMICAL Co. (Bélgica) y ACROS (Bélgica).

Lewatit™ M600 MB es disponible en CLEARTECH INDUSTRIES INC.

20 Lewatit™ M600 MB activado significa que se ha sometido a un tratamiento alcalino según el siguiente procedimiento: 25 g de Lewatit™ M600 MB se trataron con 75 ml de una solución 1 N de hidróxido de sodio y se agitaron durante 2 horas. El intercambiador de iones se aisló por filtración, se lavó varias veces con agua y se secó hasta que se obtuvo un peso constante.

Special Black™ 550 es un pigmento de negro de humo, disponible en EVONIK (DEGUSSA).

Hostaperm™ Blue P-BFS es un pigmento C.I. Pigment Blue 15:4 de CLARIANT.

25 DB162 es una abreviatura usada para el dispersante polimérico Disperbyk™ 162, disponible en BYK CHEMIE GMBH, del cual se ha eliminado la mezcla de disolventes de acetato de 2-metoxi-1-metiletilo, xileno y acetato de n-butilo.

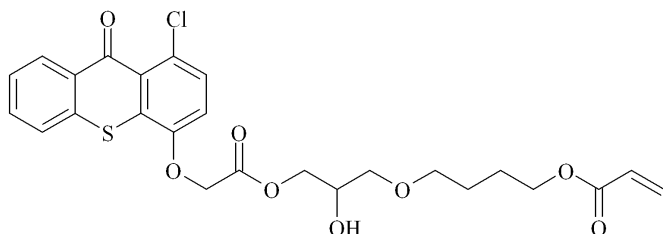
VEEA es acrilato de 2-(viniletoksi)etilo, un monómero difuncional disponible en NIPPON SHOKUBAI, Japón.

M600 es hexaacrilato de dipentaeritritol y una abreviatura para Miramer™ M600, disponible en RAHN AG.

30 SC7040 es Speedcure™ 7040, un co iniciador polimérico, suministrado por Lambson Ltd.

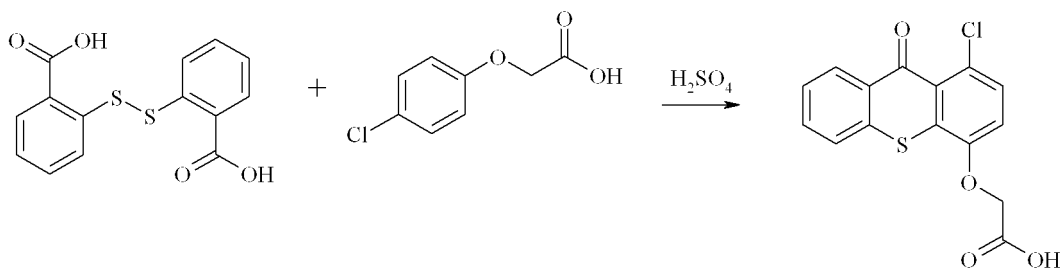
IC819 es Irgacure™ 819, suministrado por BASF (Ciba Specialty Chemicals)

COMPINI-1 es una tioxantona polimerizable que tiene la siguiente estructura:



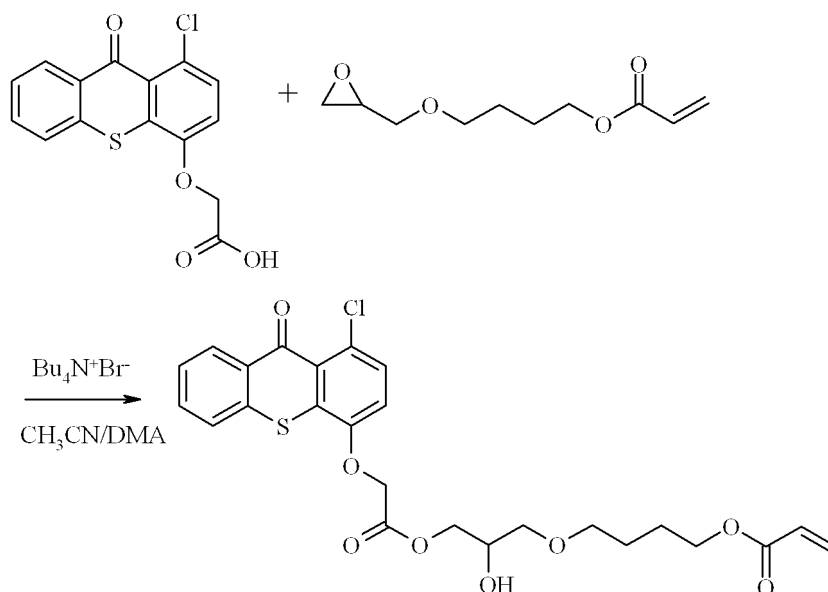
35 y se preparó como se describe a continuación:

Etapa 1: síntesis de ácido (1-cloro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acético



40 Se enfrió ácido sulfúrico (18 M) (1.620 ml) a -5°C y se añadió ácido 2,2'-ditiosalicílico (165,4 g, 0,54 mol) y a continuación ácido 4-clorofenoxiacético (352,7 g, 1,89 mol) durante 3 horas, lo que resulta en la formación de una suspensión amarilla/verde espesa. Esta suspensión se agitó durante 1 hora a 0°C. La mezcla de reacción se calentó a 50°C y se dejó agitar durante 54 horas. Una vez terminada la reacción, la mezcla de reacción se vertió en hielo (1.300 g). Tras agitarse durante 1 hora a temperatura ambiente, el ácido (1-cloro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acético crudo se aisló por filtración. El ácido (1-cloro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acético crudo se recristalizó a partir de acetonitrilo (3.000 ml). El ácido (1-cloro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acético crudo se aisló por filtración. Rendimiento : 45 186,3 g (53,8%) de ácido (1-cloro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acético.

Etapa 2: síntesis de éster 4-{3-[2-(1-cloro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acetoxi]-2-hidroxi-propoxi}-butílico del ácido acrílico:



5 Se calentó a reflujo una mezcla de reacción que contiene ácido (1-cloro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acético (28,9 g, 0,09 mol), acetonitrilo (345 ml), dimetilacetamida (240 ml), bromuro de tetrabutilamonio (2,9 g, 9 mmol), 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol (0,2 g, 0,9 mmol) y éter glicídico de 4-hidroxibutilacrilato (18,0 g, 0,09 mol). La mezcla se dejó a agitar a temperatura de reflujo durante 24 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se evaporó a presión reducida. El aceite residual se disolvió in diclorometano (400 ml) y se extrajo 3 veces con una mezcla de una solución acuosa de hidróxido de sodio (1N) (200 ml) y agua destilada (200 ml). La capa orgánica se aisló y se secó sobre  $\text{MgSO}_4$ . El disolvente se evaporó para generar 15,7 g de un aceite marrón. Se purificó éster butílico de ácido 4-{3-[2-(1-cloro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acetoxi]-2-hidroxi-propoxi}-acrílico en una columna de yipo Merck Super Vario Prep usando diclorometano/ acetato de etilo (75/25) com eluyente. Rendimiento: 13,85 g de u aceite amarillo.

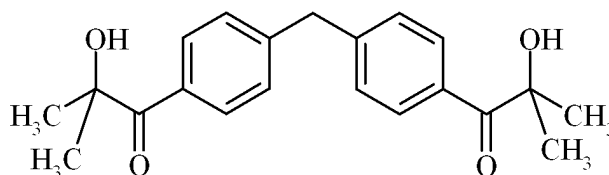
15 BYK<sup>TM</sup> UV3510 es un humectante basado en polidimetilsiloxano modificado con poliéter, disponible en BYK CHEMIE GmbH.

Genorad<sup>TM</sup> 16 es un inhibidor de polimerización de RAHN AG.

Papel PGA es un papel de PE de dos caras cuya capa de PE contiene un 9% de  $\text{TiO}_2$ .

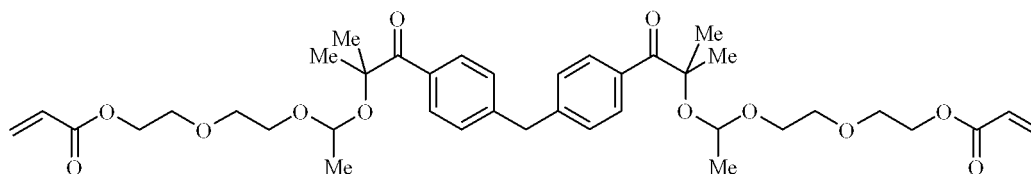
20 PET100 es un sustrato de PET sin capa adhesiva de 100  $\mu\text{m}$  con un lado posterior que tiene una capa antibloqueante con propiedades antiestáticas, disponible a través de AGFA-GEVAERT como P100C PLAIN/ABAS.

Irgacure<sup>TM</sup> 127 es un fotoiniciador que tiene la siguiente estructura:

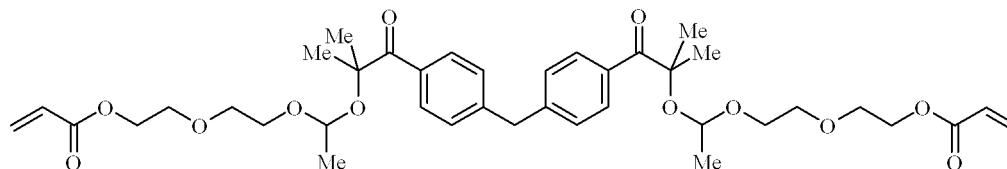
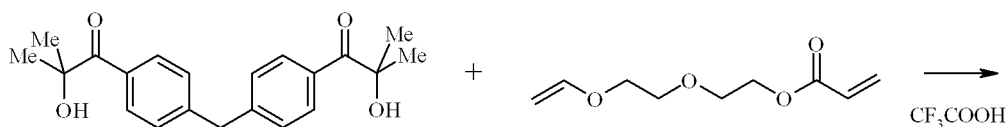


25 y fue suministrado por BASF (Ciba Specialty Chemicals).

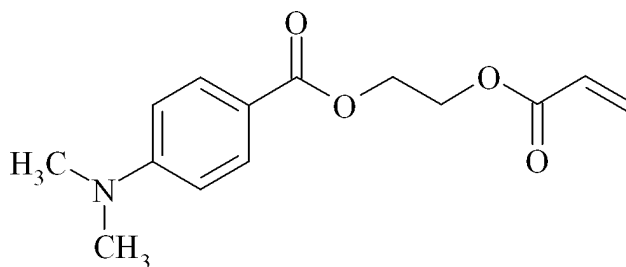
Tipo I es un iniciador polimerizable Norrish tipo I que tiene la siguiente estructura:



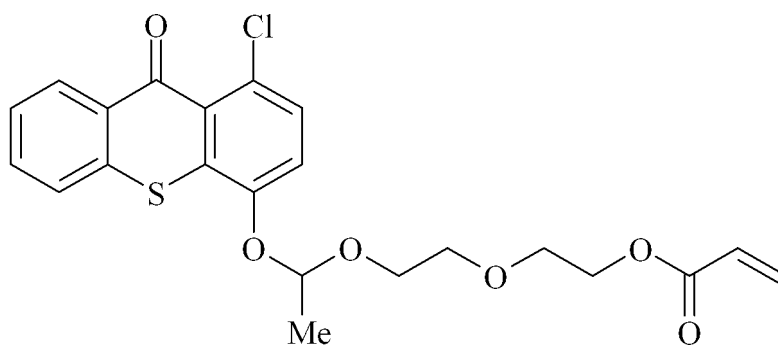
30 y se preparó como se describe a continuación:



- 5 Se disolvieron 100 g (0,294 mol) de Irgacure™ 127 en 500 ml de acetato de etilo. A continuación se añadieron 186 g (1 mol) de acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)-etile, 0,7 g (0,458 ml, 5,9 mmol) de ácido trifluoroacético y 1,3 g (5,9 mmol) de BHT. La mezcla se calentó a 70°C durante 16 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y a continuación se añadieron 100 g de Lewatit™ M600 MB activado. La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora. Se aisló Lewatit™ M600 MB por filtración. El acetato de etilo se evaporó a presión reducida, generando una solución al 63% en peso de Tipo I en acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)-etilo que se usó como tal en las composiciones curables por radiación comparativas y de la presente invención.
- 10 PCI-1 es un coinizador polimerizable que tiene la siguiente estructura:

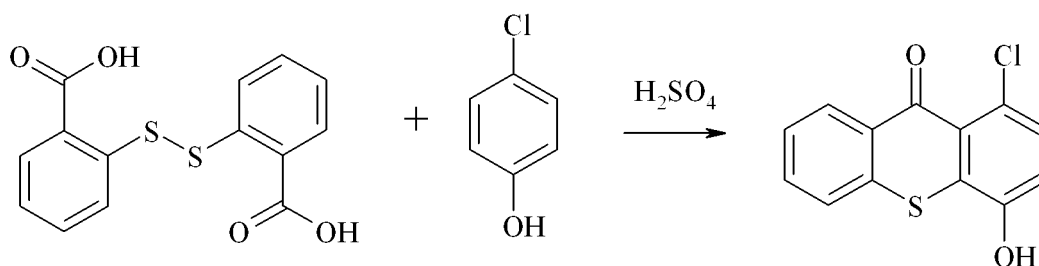


- 15 y se preparó como descrito en el Ejemplo 1 del documento EP 2033949 A (AGFA GRAPHICS). COMPINI-2 es el éster 2-{2-[1-(1-cloro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-etoxi]-etilo}-etilico del ácido acrílico, una tioxantona polimerizable que tiene la siguiente estructura:



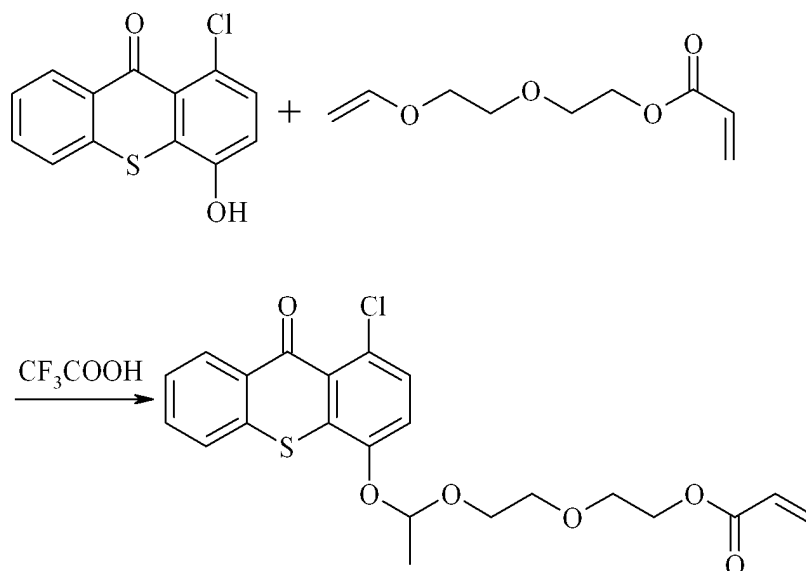
- 20 y se preparó como se describe a continuación:

Etapa 1: síntesis de 1-cloro-4-hidroxi-tioxanten-9-ona



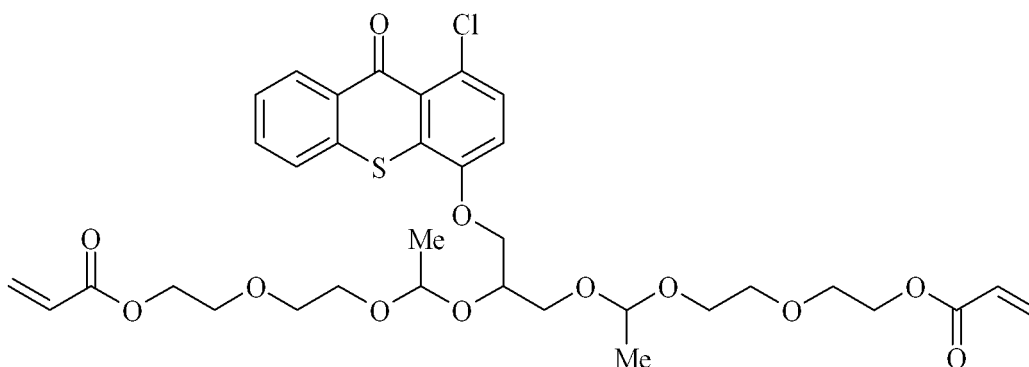
Se añadió ácido 2,2'-ditiosalicílico (84,4 g, 0,27 mol) a ácido sulfúrico (18 M) (300 ml). La suspensión se enfrió a -5°C y a continuación se añadió 4-clorofenol (120,2 g, 0,94 mol) y la mezcla se puso lentamente a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calentó a 60°C y se dejó agitar durante 15 horas y 6 horas más a 70°C. Una vez terminada la reacción, la mezcla de reacción se vertió en una mezcla de hielo (500 g) y agua destilada (200 ml). La 1-cloro-4-hidroxitioxanten-9-ona cruda se precipitó del medio y se aisló por filtración. La 1-cloro-4-hidroxitioxanten-9-ona cruda se disolvió en agua utilizando una solución acuosa de hidróxido de potasio (1,5 N) (3,5 l). La mezcla se acidificó a pH = 2,4 utilizando una solución acuosa de ácido clorhídrico (12M). Se aisló 1-cloro-4-hidroxitioxanten-9-ona por filtración y se secó. Rendimiento: 140 g (99%) de 1-cloro-4-hidroxitioxanten-9-ona.

Etapa 2: síntesis del éster etílico de ácido 2-{2-[1-(1-cloro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-etoxi]-etoxi}-acrílico



A acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)-etilo (42,4 g) se le añadieron 1-cloro-4-hidroxitioxanten-9-ona (6,2 g, 24 mmol), 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,1 g, 0,47 mmol) y ácido trifluoroacético (0,053 g = 34,9 µl, 0,47 mmol). Esta solución se calentó a 60°C y se agitó durante 2,5 horas. Tras enfriarse a temperatura ambiente, se añadió Lewatit™ M600 MB (8,2 g) activado y la mezcla se agitó durante 1 hora. Lewatit™ M600 MB se aisló por filtración. Rendimiento: una solución al 25% en peso de COMPINI-2.

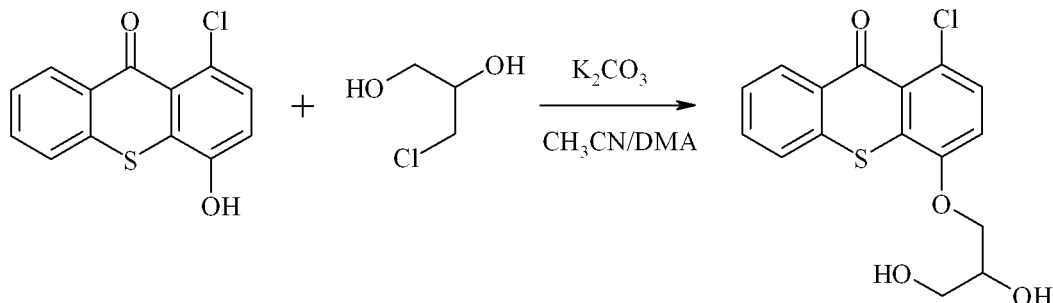
COMPINI-3 es el éster 2-(2-{1-[2-{1-[2-(2-acriloiloxietoxi)-etoxi]-etoxi]-3-(1-cloro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-propoxi]-etoxi}-etoxi)-etilico del ácido acrílico, una tioxantona polimerizable que tiene la siguiente estructura:



y se preparó como se describe a continuación:

Etapa 1: síntesis de 1-cloro-4-(2,3-dihidroxiopropoxi)-tioxanten-9-ona

5



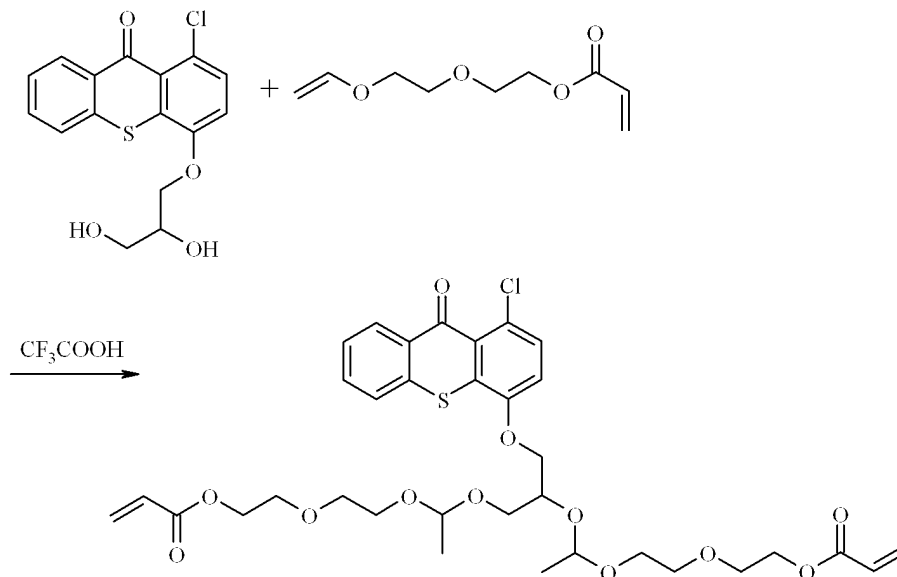
Se preparó 1-cloro-4-hidroxitioxanten-9-ona como descrito anteriormente. A una solución de 1-cloro-4-hidroxitioxanten-9-ona (15 g, 0,057 mol) en acetonitrilo (200 ml) y dimetilacetamida (50 ml) a 70 °C se añadieron consecutivamente carbonato de potasio (34,7 g, 0,251 mol) y 3-cloro-1,2-propanodiol (15,1 g, 0,137 mol). La mezcla de reacción se calentó a reflujo (88 °C) y se dejó agitar a esta temperatura durante 24 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se evaporó a presión reducida. El aceite residual se disolvió en metil-terc-butiléter (300 ml) y se extrajo con una mezcla de una solución acuosa de hidróxido de sodio (1N) (50 ml) y agua destilada (300 ml). La capa orgánica se aisló, se secó sobre MgSO<sub>4</sub>, y se evaporó a presión reducida para generar 20 g de la 1-cloro-4-(2,3-dihidroxiopropoxi)-tioxanten-9-ona cruda se purificó en una columna Prochrom LC80 utilizando metanol/0,2 M acetato de amonio (70/30) como eluyente. Rendimiento: 8,45 g de 1-cloro-4-(2,3-dihidroxiopropoxi)-tioxanten-9-ona.

10

15

Etapa 2: síntesis del éster 2-(2-{1-[2-{1-[2-(2-acriloiloxietoxi)-etoxi]-etoxi]-3-(1-cloro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-propoxi]-etoxi]-etoxi)-etilico del ácido acrílico

20



Se disolvieron 1-cloro-4-(2,3-dihidroxiopropoxi)-tioxanten-9-ona (2 g, 6 mmol), 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,013 g, 0,06 mmol) y ácido trifluoroacético (7 mg = 4,6 µl, 0,06 mmol) en VEEA (16,9 g). La mezcla de reacción se calentó a 70 °C y se agitó durante 6 horas. Tras enfriarse a temperatura ambiente, se añadió Lewatit<sup>TM</sup> M600 MB (5,0 g) activado y se agitó durante 1 hora. Lewatit<sup>TM</sup> M600 MB se aisló por filtración, generando una solución al 25% en peso de éster 2-(2-{1-[2-{1-[2-(2-acriloiloxietoxi)-etoxi]-etoxi]-3-(1-cloro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-propoxi]-etoxi]-etoxi)-etilico del ácido acrílico en acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)-etilo.

25

30

#### Métodos de medición

1. Velocidad de curado bombilla D

35

Se recubrió un sustrato PET100 con una composición curable por radiación utilizando un aplicador de barra y una

5 barra espiral de 10  $\mu\text{m}$ . La muestra recubierta se curó completamente utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D) que transportó la muestra bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. La potencia máxima de la lámpara fue de 1,05 J/cm<sup>2</sup> y su intensidad máxima fue de 5,6 W/cm<sup>2</sup>. El porcentaje de la potencia máxima de la lámpara se ha tomado como una medida de velocidad de curado. Cuanto menor sea el número, tanto mayor será la velocidad de curado. Se consideró que una muestra estaba totalmente curada cuando al rascarse con un bastoncillo de algodón (Q-tip) no se causó ningún daño apreciable a simple vista.

## 10 2. Velocidad de curado LED

Se recubrió un papel PGA con una composición curable por radiación utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10  $\mu\text{m}$ . La muestra recubierta se colocó sobre una cinta que transportó la muestra bajo un LED de tipo Phoseon 4W 395 nm a una velocidad de 5 m/min y a una distancia de 4,5 mm del LED. La velocidad de curado se evaluó en función del daño visual ocasionado mediante el uso de un bastoncillo, según una puntuación de 0 (ningún daño visual) a 5 (eliminación total del recubrimiento). Una puntuación de 0 o 1 se consideró de buena a aceptable. Una puntuación de 3-5 se consideró absolutamente inaceptable.

## 15 3. Tamaño medio de partícula

20 La determinación del tamaño de partícula de partículas de pigmento en una dispersión de pigmento se realizó 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 dispersión de pigmento. Se utilizó el analizador de tamaño de partícula Malvern™ nano-S, disponible a través de Goffin-Meyvis.

25 La muestra se preparó por adición de una gota de dispersión de pigmento a una cubeta que contenía 1,5 ml de acetato de etilo y se mezcló hasta que se obtuvo una muestra homogénea. El tamaño de partícula medido es el valor medio de tres mediciones consecutivas, consistentes en 6 ensayos de 20 segundos.

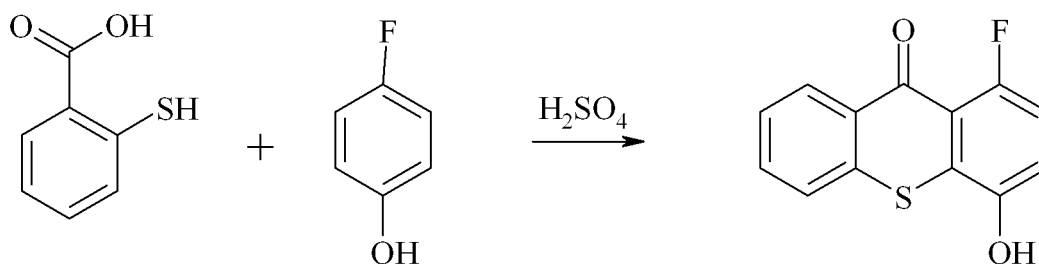
## 30 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra cómo pueden prepararse los fotoiniciadores polimerizables según la presente invención.

### Ejemplo 1a

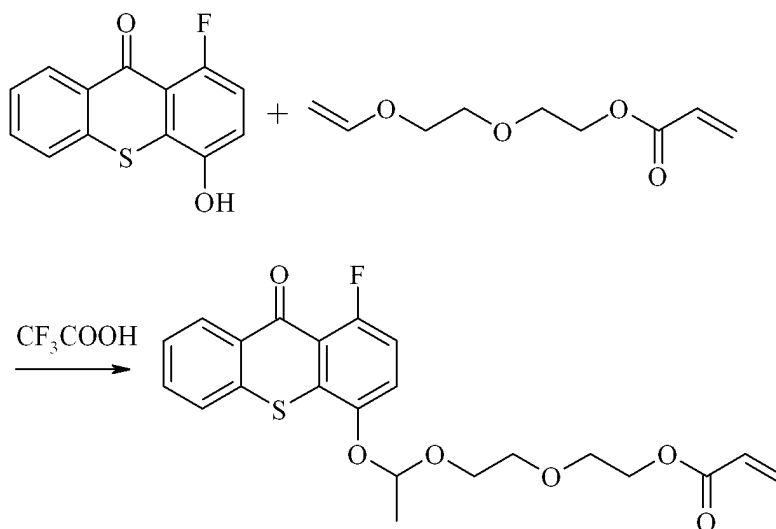
35 El fotoiniciador polimerizable FITX-1 (éster 2-{2-[1-(1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-etoxi]-etoxi}-etilico del ácido acrílico) se preparó según el siguiente procedimiento de síntesis:

Etapa 1: síntesis de 1-fluoro-4-hidroxitioxanten-9-ona



45 A 20 ml de ácido sulfúrico (18M) se le añadió en porciones ácido tiosalicílico (5,1 g, 0,033 mol), lo que provoca que la temperatura aumente a 30°C. A esta temperatura se añadió en porciones 4-fluorofenol (11,2 g, 0,10 mol) a la suspensión. La mezcla se calentó a 80°C y se agitó durante 12 horas. Una vez terminada la reacción, la mezcla de reacción se vertió en hielo (150 g). 1-fluoro-4-hidroxi-tioxanten-9-ona se precipitó del medio y se aisló por filtración. La 1-fluoro-4-hidroxitioxanten-9-ona cruda se disolvió en agua a pH = 14 utilizando una solución acuosa de hidróxido de potasio y se agitó durante 60 minutos. La mezcla se acidificó a pH = 4 utilizando ácido acético. 1-fluoro-4-hidroxitioxanten-9-ona se aisló por filtración y se secó. Rendimiento: 5,5 g de 1-fluoro-4-hidroxitioxanten-9-ona.

50 Etapa 2: síntesis de éster 2-{2-[1-(1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-etoxi]-etoxi}-etilico del ácido acrílico

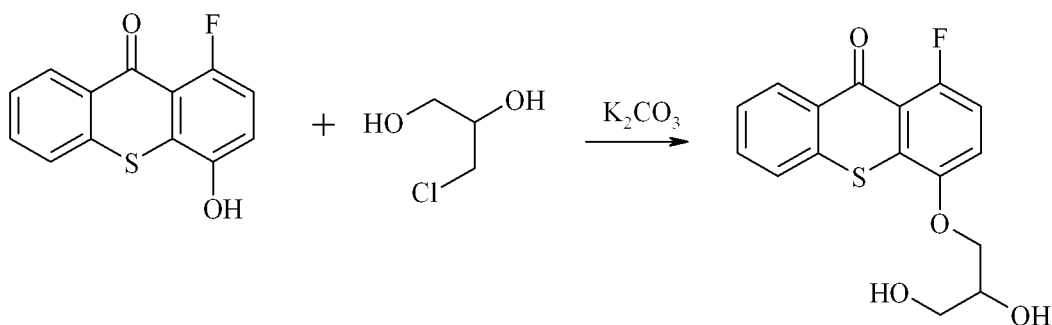


5 A acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)-etilo (27,6 g) se le añadieron 1-fluoro-4-hidroxitioxanten-9-ona (2,5 g, 0,01 mol), 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,07 g, 0,32 mmol) y ácido trifluoroacético (0,1 g = 92,4  $\mu$ l, 1,2 mmol). La mezcla se calentó a 70°C y se agitó durante 4 horas. Tras enfriarse a temperatura ambiente, se añadió Lewatit M600 MB (10 g) activado y se agitó durante 1 hora. Tras filtrar, se obtuvo una solución al 15% en peso de éster 2-[2-[1-(1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-etoxi]-etoxi]-etílico del ácido acrílico en acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)-etilo que se usó directamente en las composiciones curables por radiación según la presente invención.

#### 10 Ejemplo 1b

El fotoiniciador polimerizable FITX-2 (éster 2-acriloiloxi-3-(1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-propílico del ácido acrílico) se preparó según el siguiente procedimiento de síntesis:

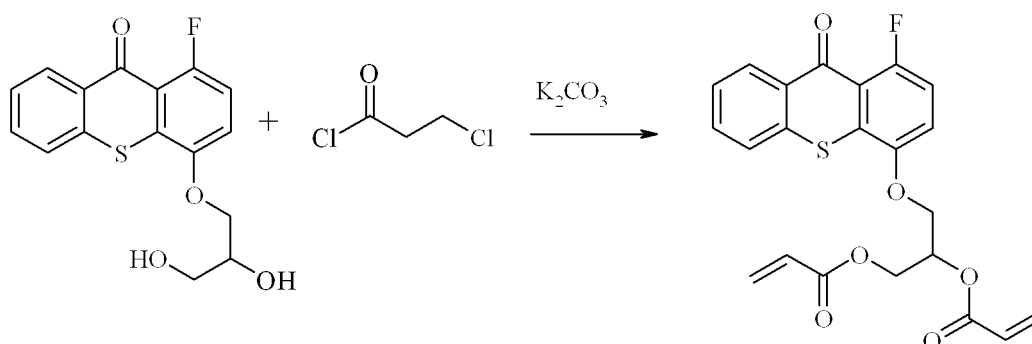
#### 15 Etapa 1: síntesis de 4-(2,3-dihidroxi-propoxi)-1-fluorotioxanten-9-ona



20 Se preparó el reactante 1-fluoro-4-hidroxitioxanten-9-ona como descrito anteriormente en el Ejemplo 1a. A una suspensión de 1-fluoro-4-hidroxitioxanten-9-ona (92%) (306 g, 1,14 mol) en acetonitrilo (3.500 ml), se añadió carbonato de potasio (464 g, 3,36 mol) con agitación vigorosa. Se añadió gota a gota 3-cloro-1,2-propanodiol (371 g, 3,36 mol) durante 30 minutos. La mezcla de reacción se calentó a reflujo y se dejó agitar durante 24 horas. La mezcla se filtró y el residuo se lavó con acetonitrilo caliente (500 ml) (70°C). El filtrado se evaporó a presión reducida. El sólido residual se trató con una mezcla de metil-terc-butiléter (400 ml) y acetona (40 ml) y se agitó durante alrededor de 1 hora. La 4-(2,3-dihidroxi-propoxi)-1-fluorotioxanten-9-ona cruda se aisló por filtración y se secó. La 4-(2,3-dihidroxi-propoxi)-1-fluorotioxanten-9-ona cruda se trató dos veces con 1.000 ml de agua a 60°C, se aisló por filtración y se secó.

#### 30 Etapa 2: síntesis de éster 2-acriloiloxi-3-(1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-propílico del ácido acrílico.

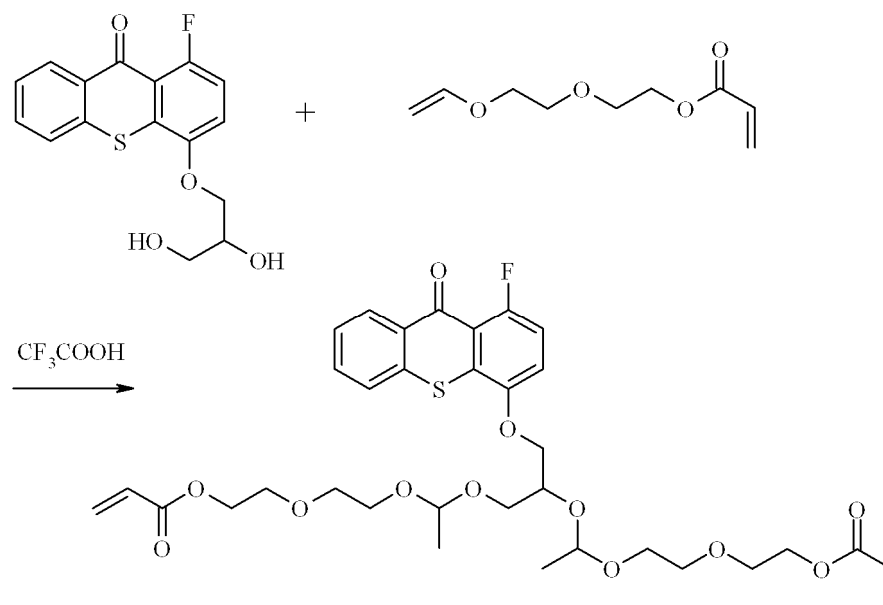




5 A acetonitrilo (35 ml) se le añadieron 4-(2,3-dihidroxiopropoxi)-1-fluorotioxanten-9-ona (2,9 g, 9 mmol), cloruro de 3-cloropropionilo (9,5 g, 75 mmol), carbonato de potasio (10,4 g, 75 mmol) y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,1 g, 0,00045 mol). La mezcla de reacción se calentó a 81 °C y se agitó durante 6 horas. Tras enfriarse a temperatura ambiente, se añadió diclorometano (200 ml) y la mezcla de reacción se extrajo con agua destilada (200 ml). La capa orgánica se aisló, se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a presión reducida. El producto se purificó en una columna Prochrom LC 80 utilizando diclorometano/acetato de etilo (98/2) como eluyente y Kromasil Si60A 10 µm como material de empaquetamiento. Rendimiento: 1,2 g de éster 2-acriloiloxi-3-(1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-propílico del ácido acrílico.

## Ejemplo 1c

15 El fotoiniciador polimerizable FITX-3 (éster 2-(2-{1-[2-(2-acriloiloxietoxi)-etoxi]-etoxi}-3-(1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-propoxi)-etoxi)-etilico del ácido acrílico) se preparó según el siguiente procedimiento de síntesis:

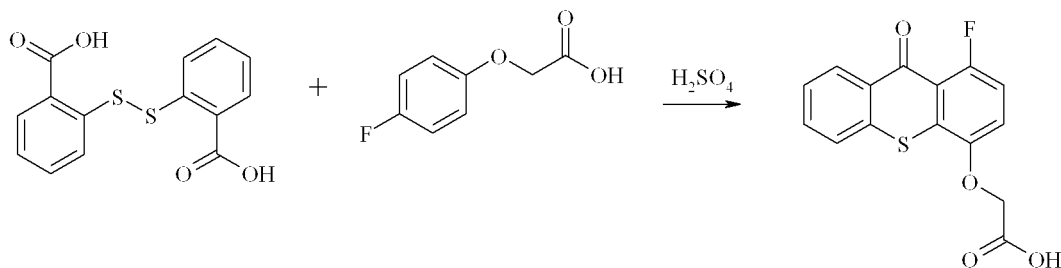


20 Se preparó 4-(2,3-dihidroxiopropoxi)-1-fluorotioxanten-9-ona como descrito en el Ejemplo 1b. Se añadieron 4-(2,3-dihidroxiopropoxi)-1-fluorotioxanten-9-ona (97,8%) (117,9 g, 0,36 mol), 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (1,6 g, 7,2 mol) y ácido trifluoroacético (1,64 g = 1,07 ml, 14,4 mol) a acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)-etilo (998 g). Esta solución se calentó a 70 °C y se agitó durante 6 horas. Tras enfriarse a temperatura ambiente, se añadió Lewatit™ M600 MB (16,4 g) activado y se agitó durante 1 hora. Después de haber aislado Lewatit™ M600 MB por filtración, se obtuvo una solución al 25% en peso de éster 2-(2-{1-[2-(2-acriloiloxietoxi)-etoxi]-etoxi}-3-(1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-propoxi)-etoxi)-etilico del ácido acrílico en acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)-etilo que se usó directamente en composiciones curables por radiación según la presente invención.

## Ejemplo 1d

30 El fotoiniciador polimerizable FITX-4 (éster 4-{3-[2-(1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acetoxo]-2-hidroxiopropoxi}-butílico del ácido acrílico) se preparó según el siguiente procedimiento de síntesis:

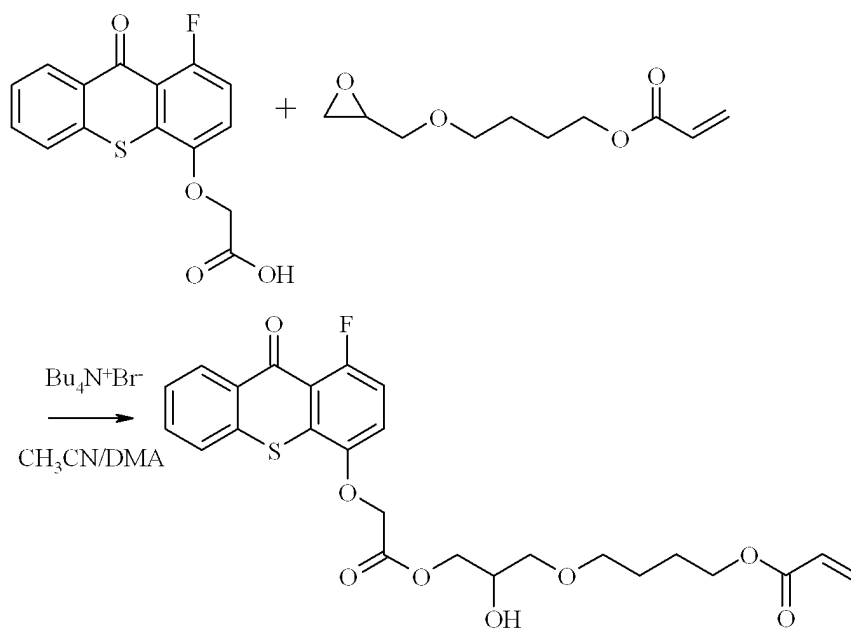
Etapa 1: síntesis de ácido 1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acético



5 A 60 ml de ácido sulfúrico (18M), enfriado a  $-5^{\circ}\text{C}$ , se le añadió en porciones ácido 2,2'-ditiosalicílico (6,1 g, 0,02 mol) y a continuación se añadió ácido 4-fluorofenoxiacético (11,9 g, 0,07 mol), lo que resulta en la formación de una suspensión amarilla espesa. La mezcla de reacción se calentó a  $60^{\circ}\text{C}$  y se dejó agitar durante 6 horas. Una vez terminada la reacción, la mezcla de reacción se vertió en hielo (300 g) y agua destilada (100 ml). El ácido (1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acético crudo se aisló por filtración. El ácido (1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acético crudo se recrystalizó a partir de 250 ml de acetonitrilo. Se aisló ácido (1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acético por filtración y se secó. Rendimiento: 4,5 g (38,9%) de ácido (1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acético.

Etapa 2: síntesis de éster 4-{3-[2-(1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acetoxi]-2-hidroxi}propoxi}-butílico del ácido acrílico

15



Una mezcla de reacción que contiene ácido (1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acético (4,0 g, 13 mmol), acetonitrilo (65 ml), dimetilacetamida (30 ml), bromuro de tetrabutilamonio (0,4 g, 1,3 mmol), 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,03 g, 0,13 mmol) y éter glicidílico de acrilato de 4-hidroxibutilo (2,6 g, 13 mmol) se calentó a reflujo ( $94^{\circ}\text{C}$ ). La mezcla se dejó agitar a temperatura de reflujo durante 24 horas. El disolvente se aisló a presión reducida. El aceite residual se disolvió en diclorometano (100 ml) y se extrajo con una mezcla de agua destilada (50 ml) y una solución acuosa de hidróxido de sodio 1N (50 ml). La capa orgánica se aisló, se secó sobre  $\text{MgSO}_4$ . Al evaporar el disolvente a presión reducida, se obtuvo 7,5 g del éster 4-{3-[2-(1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acetoxi]-2-hidroxi}propoxi}-butílico del ácido acrílico crudo. El producto se purificó en una columna Merck Super Vario Prep utilizando diclorometano/acetato de etilo (75/25) como eluyente. Rendimiento: 2,8 g de éster 4-{3-[2-(1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-acetoxi]-2-hidroxi}propoxi}-butílico en forma de un aceite amarillo.

### Ejemplo 2

30 Este ejemplo ilustra la alta velocidad de curado elevada de composiciones curables por radiación según la presente invención tanto en la exposición a la radiación UV-LED como en la exposición a la radiación de una lámpara de mercurio.

35 Preparación de composiciones curables por radiación

En primer lugar se preparó una dispersión de pigmento concentrada DISP-1. Se preparó una solución al 30% en peso de DB162 en acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)-etilo. Se añadió 1% en peso de Genorad™ 16. A una mezcla de 306 g de acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)-etilo, 450 g de la solución de DB162 y 9 g de Genorad™ 16 se añadieron 99,27 g de Special Black 550 y 35,73 g de Hostaperm™ Blue P-BFS con agitación en un dispersador DISPERLUX. Se continuó agitando durante 30 minutos. A continuación se conectó el recipiente a un molino de tipo Netzsch Mini-Zeta relleno en un 50% 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 4 horas a una tasa de flujo de 150 ml/min. y a una velocidad de rotación en el molino de alrededor de 10,4 m/s. Durante el procedimiento de molienda completo, el contenido del molino se enfrió a una temperatura de 28 °C. Tras la molienda, se descargó la dispersión DISP-1 en un recipiente de 2 l. La dispersión de pigmento concentrada resultante DISP-1 según la Tabla 6 tenía un tamaño medio de partícula de 102 nm.

Tabla 6

Componente	% en peso
Special Black™ 550	11
Hostaperm™ Blue P-BFS	4
DB162	15
Genorad™ 16	1
VEEA	69

La composición curable por radiación comparativa COMP-1 y las composiciones curables por radiación de la presente invención INV-1 a INV-4 se prepararon según la Tabla 7. El porcentaje en peso (% en peso) fue expresado con respecto al peso total de las composiciones curables por radiación.

Tabla 7

% en peso de	COMP-1	INV-1	INV-2	INV-3	INV-4
VEEA	59	31	59	44	59
M600	6	6	6	6	6
SC7040	5	5	5	5	5
IC819	3	3	3	3	3
COMPINI-1	5	-	-	-	-
FITX-1 (15% en peso en VEEA)	-	33	-	-	-
FITX-2	-	-	5	-	-
FITX-3 (25% en peso en VEEA)	-	-	-	20	-
FITX-4	-	-	-	-	5
DISP1	20	20	20	20	20
Byk™ UV3510	1	1	1	1	1
Genorad™ 16	1	1	1	1	1

#### Evaluación y resultados

La viscosidad de la composición curable por radiación comparativa COMP-1 y de las composiciones curables por radiación de la presente invención INV-1 a INV-4 se midió utilizando un viscosímetro Brookfield DV-II+ a 45 °C a 12 rotaciones por minuto (lo que corresponde a una velocidad de cizallamiento de 90 s<sup>-1</sup>). En la Tabla 8 se recogen las viscosidades medidas.

Tabla 8

Composición curable por radiación	Viscosidad (mPa.s)
COMP-1	6,5
INV-1	6,4
INV-2	6,7
INV-3	6,6
INV-4	6,0

Debería resultar evidente a partir de la Tabla 9 que todas las composiciones curables por radiación tienen una viscosidad adecuada para la impresión por inyección de envases en tirada corta.

- 5 Se evaluó la velocidad de curado en la exposición a una lámpara de mercurio y en la exposición a un LED de la composición curable por radiación COMP-1 comparativa y de las composiciones curables por radiación INV-1 a INV-4 de la presente invención. En la Tabla 9 se recogen los resultados para las evaluaciones de la velocidad de curado.

Tabla 9

10

Composición curable por radiación	Velocidad de curado bombilla D	Velocidad de curado LED
COMP-1	55 %	1
INV-1	55 %	1
INV-2	45 %	0
INV-3	50 %	0
INV-4	60 %	1

15

Las composiciones curables por radiación según la presente invención presentaron una alta velocidad de curado tanto para la exposición a la luz de una lámpara de mercurio como para la exposición a la luz LED. Se puede ver que, en particular, se observa una velocidad de curado elevada para las composiciones curables por radiación INV-2 y INV-3 que contienen un fotoiniciador polimerizable que contiene más de un grupo polimerizable.

### Ejemplo 3

20

Este ejemplo ilustra la formación reducida de productos de degradación migrables tras el curado de las composiciones curables por radiación según la presente invención.

### Preparación de composiciones curables por radiación

25

Las composiciones curables por radiación comparativas COMP-2 y COMP-3 y composiciones curables por radiación de la presente invención INV-5 y INV-6 se prepararon según la Tabla 10. El porcentaje en peso (% en peso) fue expresado con respecto al peso total de las composiciones curables por radiación

Tabla 10

% en peso de	COMP-2	COMP-3	INV-5	INV-6
VEEA	45	45	32	45
M600	20	20	20	20
Tipo I	9	9	9	9
PCI-1	5	5	5	5
COMPINI-2 (25 % en peso en VEEA)	20	-	-	-
COMPINI-3 (25 % en peso en VEEA)	-	20	-	-
FITX-1	-	-	33	-

## ES 2 565 984 T3

(15 % en peso en VEEA)				
FITX-3 (25 % en peso en VEEA)	-	-	-	20
Ftalato de dibutilo	1	1	1	1

### Evaluación y resultados

#### Viscosidad

5 La viscosidad de las composiciones curables por radiación COMP-2, COMP-3, INV-5 y INV-6 se midió utilizando un viscosímetro Brookfield DV-II+ a 25°C a 6 rotaciones por minuto y resultó ser en el rango de 17 a 18 mPa.s, lo que las hace adecuadas para la impresión por inyección de envases en tirada corta.

#### 10 Curado

Se recubrió un sustrato PET100 con las composiciones COMP-2, COMP-3, INV-5 y INV-6 curables por radicales libres utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. Cada muestra recubierta se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D) que transportó las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 10 m/min. La lámpara se usó a su intensidad máxima.

#### Determinación de los residuos extraíbles

20 Se metieron dos muestras de 7,068 cm<sup>2</sup> de COMP-2, COMP-3, INV-5 y INV-6 en un vaso de precipitados de 50 ml y se extrajeron con 4,5 ml de acetonitrilo utilizando ultrasonidos durante 30 minutos. El extracto se transfirió a un matraz volumétrico de 5 ml. Se aclararon las muestras dos veces con una pequeña cantidad de acetonitrilo, y se transfirió el disolvente utilizado para el enjuague al matraz volumétrico de 5 ml hasta que el volumen alcanzó los 5 ml. La solución se mezcló a conciencia y se filtró a través de un filtro de 0,45 µm. Se inyectaron 10 µl de cada muestra en la columna de HPLC.

30 El procedimiento cromatográfico utilizó una columna Alltime™ C18 5 µm (150 x 3,2 mm) facilitada por Alltech. Se empleó un caudal de 0,5 ml/min. a una temperatura de 40°C. Se utilizó un detector DAD a 291 nm para detectar los iniciadores extraídos y el coiniciador. El procedimiento HPLC usado para todas las muestras tenía un gradiente aplicado con un tiempo de fin de ejecución (*end run*) de 38 min, como indicado en la Tabla 11.

Tabla 11

Tiempo (min)	% eluyente A	% eluyente B	% eluyente C	% eluyente D
0	70	30	0	0
6	70	30	0	0
11	0	100	0	0
20	0	100	0	0
21	0	0	100	0
24	0	0	100	0
25	0	0	0	100
30	0	0	0	100
31	70	30	0	0
38	70	30	0	0

35 en la que:

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

5 El análisis HPLC de las composiciones curables por radiación comparativas COMP-2 y COMP-3 reveló la formación de cantidades considerables de productos de degradación. Se encontraron concentraciones elevadas de un compuesto específico, que no correspondía a uno de los componentes iniciales de las composiciones. Este compuesto resultó ser Irgacure™ 127. Se cuantificó la presencia de Irgacure™ 127 tanto en las composiciones curables por radiación comparativas y como en las de la presente invención. En la Tabla 12 se recogen los resultados.

Tabla 12

Composición curable por radiación	Cantidad extraída de Irgacure™ 127 (mg/m <sup>2</sup> )
COMP-2	180
COMP-3	101
INV-5	< 2 (si presente)
INV-6	< 2 (si presente)

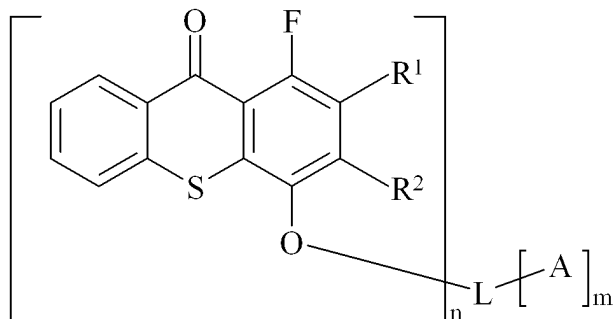
10 La Tabla 12 muestra claramente que el curado de las composiciones curables por radiación según la presente invención resulta en la formación de pequeñas cantidades de productos de degradación, mientras que las composiciones comparativas correspondientes que incluyen los derivados de 1-cloro-4-alcoxitioxanten-9-ona correspondientes resultan en la formación de un grado inaceptable de productos de degradación migrables.

15

REIVINDICACIONES

1. Fotoiniciador polimerizable según la Fórmula (I):

5



Fórmula (I),

en la que :

10

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consta de hidrógeno, un grupo alquilo no sustituido, un grupo alqueno no sustituido, un grupo alquilo no sustituido, un grupo aralquilo no sustituido, un grupo alcarilo no sustituido, un grupo arilo no sustituido o un grupo heteroarilo no sustituido, un halógeno, un grupo éter, un grupo tioéter, un grupo aldehído, un grupo cetona, un grupo éster, un grupo amida, un grupo amina y un grupo nitro,

15

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 8 miembros,

L representa un grupo de enlace n+m-valente que comprende 1 a 30 átomos de carbono,

A representa un grupo polimerizable por radicales seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo estireno, un grupo acrilamida, un grupo metacrilamida, un grupo maleato, un grupo fumarato, un grupo itaconato, un grupo éter vinílico, un grupo éter alílico, un grupo éster vinílico y un grupo éster alílico, y

20

n y m representan independientemente un número entero del rango de 1 a 5.

2. Fotoiniciador polimerizable según la reivindicación 1, en el que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> ambos representan hidrógeno.

25

3. Fotoiniciador polimerizable según la reivindicación 1 ó 2, en el que A representa un grupo acrilato y/o un grupo metacrilato.

4. Fotoiniciador polimerizable según la reivindicación 3, en el que A representa un grupo acrilato.

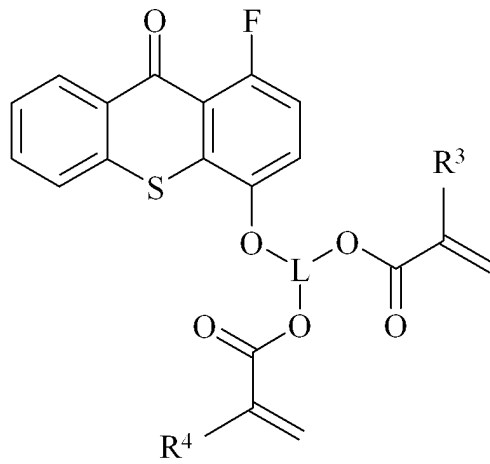
30

5. Fotoiniciador polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que m representa un número entero del rango de 2 a 4.

6. Fotoiniciador polimerizable según la reivindicación 5, en el que m representa el número entero 2.

35

7. Fotoiniciador polimerizable según la reivindicación 1, en el que el fotoiniciador polimerizable se representa por la Fórmula (II):



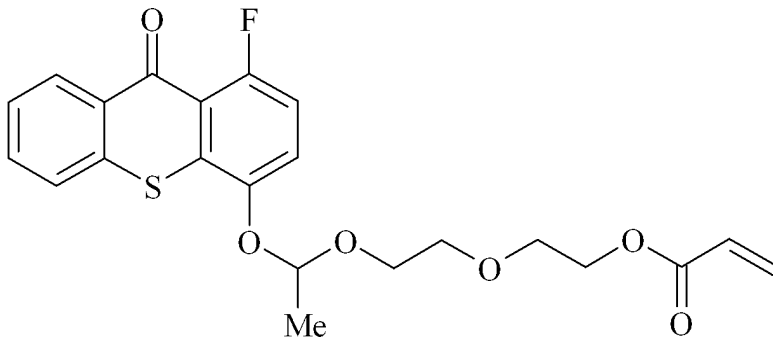
Fórmula (II),

en la que :

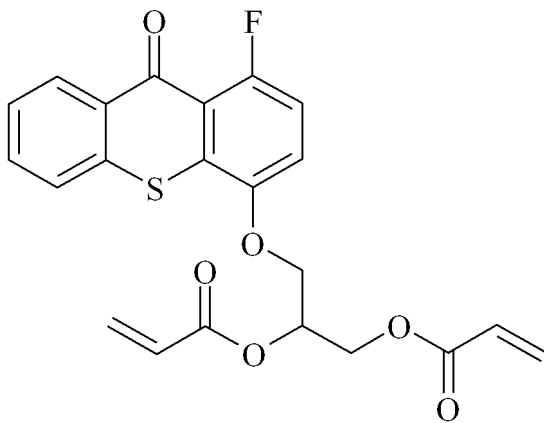
L representa un grupo de enlace trivalente que comprende 1 a 30 átomos de carbono, y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente hidrógeno o un grupo metilo.

5

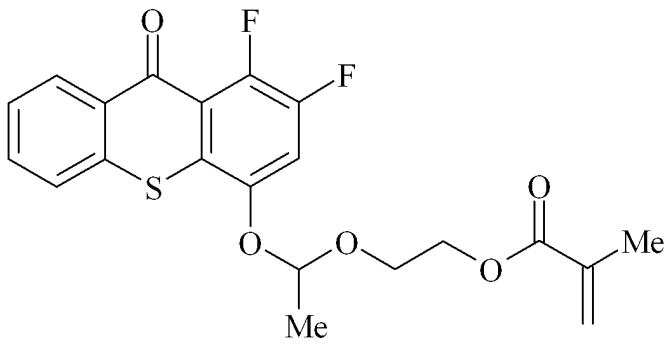
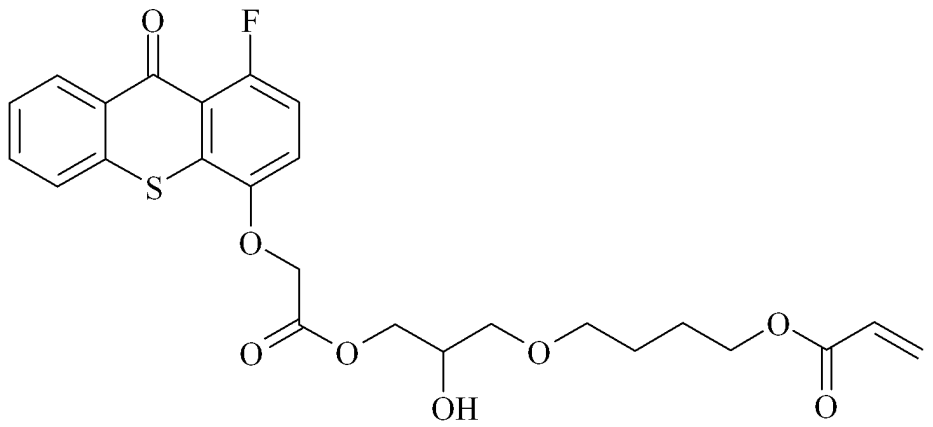
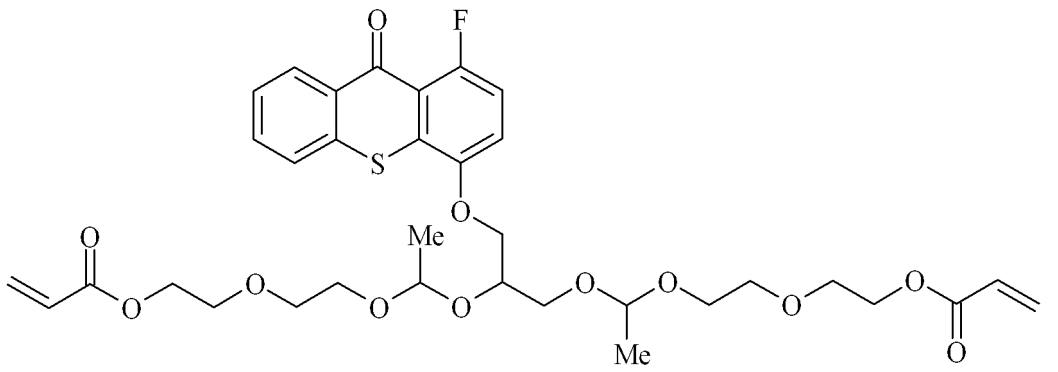
8. Fotoiniciador polimerizable según la reivindicación 1, en el que el fotoiniciador polimerizable se selecciona del grupo que consta de:



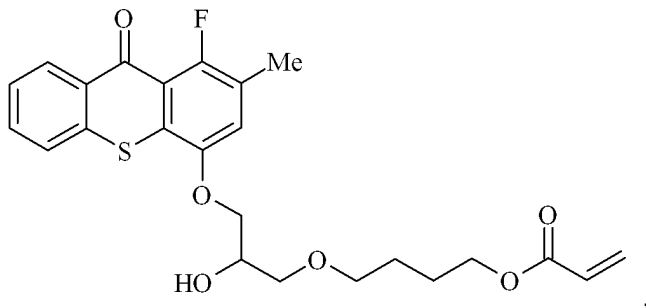
10

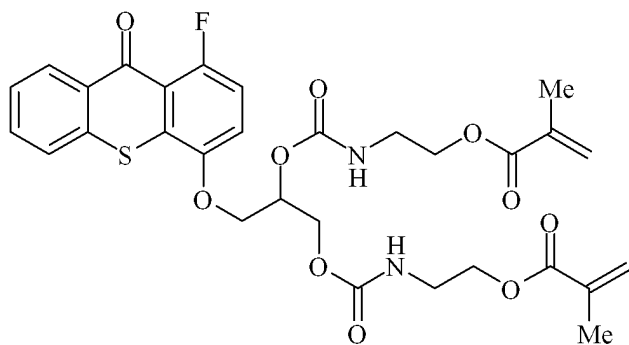
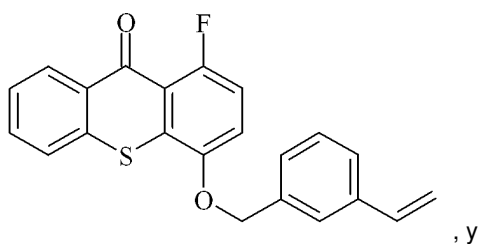




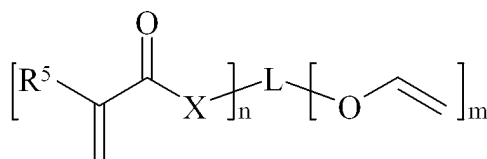


5





- 5 9. Composición curable por radiación que incluye  
 a) un fotoiniciador polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y  
 b) un monómero según la Fórmula (III):



Fórmula (III),

10

en la que:

m y n representan independientemente un número entero del rango de 1 a 5,

X representa O, S o  $NR^6$ ,

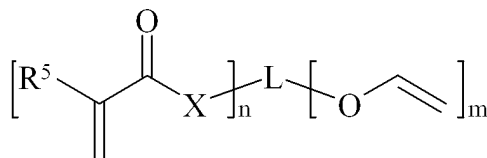
$R^5$  y  $R^6$  representan independientemente hidrógeno o un grupo alquilo no sustituido,

15 con la condición de que, si  $X = NR^6$ , L y  $R^6$  puedan formar conjuntamente un sistema cíclico, y L representa un grupo de enlace.

10. Composición curable por radiación según la reivindicación 9, en la que la composición curable por radiación es una tinta de inyección que tiene una viscosidad inferior a 10 mPa.s a 45°C y a una velocidad de cizallamiento de 90  $s^{-1}$ .

20

11. Procedimiento para preparar un fotoiniciador polimerizable que comprende los pasos de:  
 a) proporcionar un monómero según la Fórmula (III):



Fórmula (III),

25

en la que

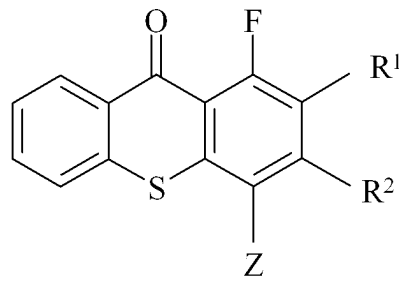
m y n representan independientemente un número entero del rango de 1 a 5,

X representa O, S o  $NR^6$ ,

$R^5$  y  $R^6$  representan independientemente hidrógeno o un grupo alquilo no sustituido,

30 con la condición de que, si  $X = NR^6$ , L y  $R^6$  puedan formar conjuntamente un sistema cíclico, y L representa un grupo de enlace,

b) proporcionar un fotoiniciador según la Fórmula (Ia):



Fórmula (Ia),

en la que

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consta de hidrógeno, un grupo alquilo no sustituido, un grupo alquenilo no sustituido, un grupo alquinilo no sustituido, un grupo aralquilo no sustituido, un grupo alcarilo no sustituido, un grupo arilo no sustituido o un grupo heteroarilo no sustituido, un halógeno, un grupo éter, un grupo tioéter, un grupo aldehído, un grupo cetona, un grupo éster, un grupo amida, un grupo amina y un grupo nitro,

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 8 miembros, y

Z representa un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi que comprende al menos un grupo hidroxilo, y

c) catalizar la reacción entre el monómero y el fotoiniciador con un catalizador hasta obtener un fotoiniciador polimerizable como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el catalizador se selecciona del grupo que consta de ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético, tosilato de piridinio, clorhidrato de poli(vinilpiridina) reticulado, tosilato de poli(vinilpiridinio) y intercambiadores de iones sustituidos por ácido sulfónico.

13. Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, en el que el fotoiniciador polimerizable no se aísla tras su síntesis.

14. Uso de un fotoiniciador polimerizable como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para iniciar la polimerización de monómeros en una composición curable por radiación utilizando radiación UV con una longitud de onda superior a 360 nm.

15. Uso según la reivindicación 14, en el que la composición curable por radiación se deposita en un elemento receptor de tinta mediante un dispositivo de impresión por inyección de tinta y que el dispositivo de impresión por inyección de tinta comprende uno o más ledes UV con una longitud de onda superior a 360 nm.