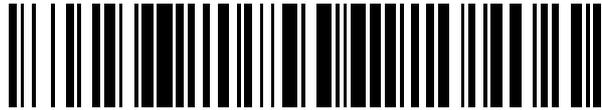


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 798**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2010 E 10796377 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2513236**

54 Título: **Composición polimérica**

30 Prioridad:

**17.12.2009 EP 09179631**

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

**15.09.2016**

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)  
Het Overloon 1  
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**SATGURUNATHAN, RAJASINGHAM;  
MARTIN, EMILIO;  
VAN GEEL, ADRIANUS ANTONIUS JOHANNES;  
SUYKERBUYK, FRANCISCUS ADRIANUS  
JOHANNES;  
SENATORE, DANIELA y  
BÜCKMANN, ALFRED JEAN PAUL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 582 798 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

## Composición polimérica

La presente invención se refiere al campo de composiciones poliméricas curables por radiación, especialmente aquellas adecuadas como componentes de tintas.

5 Una tinta es un vehículo usado para llevar un colorante (tal como un pigmento o tinte) sobre un sustrato para formar una imagen y/o texto sobre él. Las tintas típicas se aplican al sustrato mediante impresión. Las tintas de impresión convencionales pueden comprender una mezcla de componentes tales como, disolventes, pigmentos, tintes, resinas, lubricantes, solubilizantes, tensioactivos, materia en partículas, cargas, materiales fluorescentes, diluyentes reactivos y/u otros ingredientes. Estos componentes se pueden usar para impartir las propiedades finales deseadas a la tinta, por ejemplo modificando la fluidez, viscosidad, espesor y/o aspecto visual de la tinta seca. Las tintas poliméricas comprenden componentes que, tras la impresión, se curan in situ para formar una red polimérica reticulada para crear una imagen con propiedades mejoradas (tal como una buena durabilidad, etc.).

10 La presente invención se refiere a revestimientos y tintas y componentes para ellos en los que el curado se logra (al menos en parte) mediante irradiación). Las tintas curables por radiación (también denominadas aquí como tintas curables por UV) tienen varias ventajas con respecto a las tintas curadas térmicamente; por ejemplo, pueden usar ingredientes térmicamente sensibles, y se pueden aplicar a sustratos térmicamente sensibles.

15 Una tinta curable por radiación típica comprende un diluyente reactivo que se cura cuando la tinta es irradiada para formar una red polimérica. Convencionalmente, las tintas curables por radiación también comprenden carga inerte que no reacciona cuando es irradiada. La carga se usa para reducir la contracción de la tinta tras el curado, y también para reducir el coste, puesto que la carga es habitualmente más barata que los diluyentes reactivos caros. Las cargas de la técnica anterior incluyen polímeros acrílicos sintéticos sólidos de bajo peso molecular tales como compuestos acrílicos, poliésteres, uretanos, y acrílicos-uretanos.

20 Sería ventajoso sustituir parte (preferiblemente de forma sustancial toda) la carga inerte en las tintas por un diluyente reactivo (tal como un polímero reactivo) para mejorar las propiedades del revestimiento o tinta final. Los diluyentes reactivos preferidos exhibirían una baja contracción, serían curables por radiación y/o serían baratos.

25 Los polímeros acrílicos sólidos se han usado comercialmente en tintas y revestimientos curables por UV. Estos polímeros acrílicos necesitan ser de bajo peso molecular a fin de lograr un comportamiento óptimo. El uso de polímeros de bajo peso molecular permite que esté presente en la composición una concentración mayor de grupos acrílicos, para superar las deficiencias típicas de los sistemas curables por UV, tales como: contracción, pobre adhesión al sustrato y pobre adhesión entre revestimientos, y baja flexibilidad de la película curada.

30 Los mercaptanos se han usado como agentes para controlar el grado de polimerización en un intento de producir diluyentes reactivos acrílicos curables por radiación de bajo peso molecular. Sin embargo, tales polímeros son demasiado viscosos para ser comercialmente útiles. La concentración de los mercaptanos necesaria para controlar el peso molecular es elevada, de manera que permanecen grandes cantidades residuales de mercaptanos en el producto y son difíciles de eliminar completamente. De este modo, el producto tiene un olor inaceptable y es inadecuado para aplicaciones en las que la tinta puede requerir la aprobación legislativa para el contacto con alimentos (por ejemplo, envasado de alimentos).

35 Otro enfoque para lograr un diluyente reactivo acrílico de bajo peso molecular es usar una polimerización en masa y/o en disolución, combinada opcionalmente con concentraciones elevadas de iniciador. Este método es difícil de controlar. Es un procedimiento muy energético y es caro. Pueden permanecer en el producto cantidades elevadas de iniciador residual (tales como fuentes de radicales), lo que es indeseable, por ejemplo, debido a que tales aditivos no están aprobados para el contacto con alimentos y/o afectan de forma adversa a la estabilidad térmica y UV del producto. Los productos obtenidos mediante este método incluyen vehículo de molienda de pigmento que está disponible comercialmente de Dow con el nombre comercial Paraloid™ DM55, que es una resina acrílica con 100% de sólidos.

40 El uso de complejos de cobalto como catalizador en las polimerizaciones de transferencia catalítica (CCTP) se describen, por ejemplo, desde las solicitudes de patentes del solicitante WO 95-17435 y WO 96-13527. Ninguna solicitud sugiere que los polímeros preparados mediante estos métodos pueden ser útiles en tintas curables por radiación.

45 El documento US7423072 (= US 2002-0086914) (3M) describe tintas curables por radiación de baja viscosidad para impresión por chorro de tinta para aplicaciones exteriores. La tinta comprende a) un oligocomponente/componente de resina; (b) un diluyente reactivo curado por radiación que comprende (i) 0,1 a 50% en peso de un componente curable por radiación, promotor de la adhesión, que comprende uno o más monómeros heterocíclicos curables por radiación y/o un monómero alcoxilado que comprende funcionalidad alcoxilada colgante y ninguna funcionalidad alcoxilada de cadena principal, y (ii) no más de alrededor de 10 por ciento en peso de un monómero alcoxilado opcional curable por radiación que comprende una funcionalidad alcoxilada de cadena principal. Estos oligo/resinas se diseñan para uso en tintas líquidas, y son diferentes de los polímeros obtenidos usando CCTP que se describen

aquí.

El documento DE 10027670 describe composiciones curables por UV que están libres de VOC y que tienen de 5 a 80% en peso de (met)acrilato, 5 a 75% en peso de disolvente reactivo, 0,1 a 5% en peso de material tixotrópico, 0,1 a 10% de fotoiniciador y 0,05 a 20% de otros aditivos.

- 5 El documento EP 1469036 (Callano AG) describe composiciones curables por UV que comprenden poliácridatos con aditivos y oligómeros que tienen grupos funcionales curables por UV en ellos, capaces de reaccionar con los poliácridatos (siendo tales oligómeros, por ejemplo, acrilatos de uretano).

10 El documento US5919834 describe etiquetas de transferencia de calor termoplásticas para decorar sustratos, en el que la etiqueta se cura mediante UV *in situ* de manera que una imagen de tinta curada se transfiere sobre el sustrato al que se adhiere la etiqueta. Las composiciones de tinta transferidas por calor pueden comprender diversos componentes convencionales, incluyendo monómeros de acrilato.

15 El documento Research Disclosure número 462078, publicado en octubre de 2002, describe "Polímeros y oligómeros de bajo peso molecular obtenidos usando polimerización en suspensión por transferencia de cadena catalítica". Estos polímeros se pueden usar en tintas; sin embargo, este documento no enseña que tales resinas se pueden usar para preparar tintas curables por UV.

Es un objeto de la presente invención resolver algunos o todos los problemas identificados aquí con la técnica anterior para proporcionar un polímero acrílico sólido curable por radiación de bajo peso molecular, y revestimientos y tintas que comprenden tal polímero.

Por lo tanto, ampliamente según un aspecto de la presente invención, se proporciona:

20 una composición sustancialmente sólida, libre de disolventes, curable por radiación, que comprende

a) opcionalmente de 0,1% a 99,9% en peso de un colorante; y

b) de 0,1% a 99,9% en peso de polímero curable por radiación obtenido de al menos un monómero que forma una monofuncionalización terminal de fórmula I:



25 en la que

n es 0 o 1,

X<sup>1</sup> es oxi o -NR<sup>5</sup>- (en el que R<sup>5</sup> representa H u organo opcionalmente sustituido), R<sup>1</sup> representa independientemente hidrocarbo de C<sub>1-10</sub> opcionalmente sustituido, hidroxilo, hidrocarboxi de C<sub>2-10</sub> opcionalmente sustituido que comprende un resto anular, y/o carboxi; y

30 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan cada uno independientemente H, un sustituyente opcional y/o grupos organo opcionalmente sustituidos, y cuando n es 0, R<sup>3</sup> también puede representar oxi o -NR<sup>5</sup>-; y

c) de 0,1% a 90% en peso de un diluyente reactivo curable por radiación con un peso molecular medio ponderal (Mw) de al menos 100 daltons; y

35 d) opcionalmente de 0,01 a 10% en peso de al menos un fotoiniciador; y en el que el polímero curable por radiación (b)

i) se obtiene mediante polimerización de transferencia de cadena catalítica en un procedimiento de polimerización en suspensión que usa un catalizador de cobalto como agente de transferencia de cadena;

ii) es sólido en las condiciones estándar; y

40 iii) es monofuncional terminal que comprende un resto insaturado activado terminalmente localizado (tal como de Fórmula 1 aquí)

en la que la composición tiene al menos una de las propiedades (A) a (F):

A) está sustancialmente libre de compuestos orgánicos volátiles (VOCs);

B) tiene una concentración residual de iniciador (tal como peróxido) menor que 0,025 g por g de polímero;

45 C) comprende un polímero que tiene una insaturación etilénica total (por ejemplo de resto o restos de Fórmula 1, tales como C=C y/o (met)acrilato) mayor que 0,1 miliequivalentes de C=C por g de polímero;

D) está sustancialmente libre de especies que comprenden azufre;

E) está sustancialmente libre de especies de cobalto (II); y/o

F) tiene un peso molecular medio ponderal ( $M_w$ ) menor que 25 kDa.

5 En una realización de la invención, el polímero monofuncional curable por radiación [(b)(iii)] puede comprender un grupo funcional terminal seleccionado del grupo que consiste en un enlace etilénicamente insaturado ( $C=C$ ), un ácido graso insaturado, un acrilato [por ejemplo  $CH_2=CHCOOR$ ] y un metacrilato [por ejemplo  $CH_2=C(CH_3)COOR$ ].

En otra realización de la invención, el polímero monofuncional curable por radiación [(b)(iii)] puede comprender de 50 a 70%, preferiblemente de 80 a 90%, más preferiblemente > 90% de resto o restos de (met)acrilato [convenientemente resto o restos de metacrilato] por peso del monopolímero curable por radiación.

10 En todavía otra realización de la invención, el al menos un resto funcional terminal que comprende el polímero monofuncional curable por radiación [(b)(iii)] puede comprender metacrilato o metacrilatos de hidrocarbo opcionalmente sustituidos con uno o más restos hidroxilo, epoxi, carboxi y/o urea. Convenientemente, el resto hidrocarbo puede ser hidrocarbilo de  $C_{1-20}$ , más convenientemente alquilo de  $C_{1-14}$ , muy convenientemente alquilo de  $C_{1-10}$ , por ejemplo alquilo de  $C_{1-8}$ . El metacrilato o metacrilatos preferidos comprenden: metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isooctilo, metacrilato de 4-metil-2-pentilo, metacrilato de 2-metilbutilo, metacrilato de isoamilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de isononilo, metacrilato de isodecilo, y/o versiones sustituidas con hidroxilo, epoxi, carboxi y/o urea de los mismos, y/o mezclas de los mismos. Los metacrilatos más preferidos comprenden: metacrilato de alilo (ALMA), metacrilato de iso-butilo (iBMA), metacrilato de n-butilo (nBMA), metacrilato de iso-bornilo (iBOMA), metacrilato de etilo (EMA), metacrilato de glicidilo (GMA), metacrilato de 2-hidroxipropilo (HPMA), ácido metacrílico (MAA), metacrilato de metilo (MMA), y/o mezclas de los mismos.

20 En aún todavía otra realización de la invención proporciona una composición final que tiene no más de 0,25%, preferiblemente menos de 0,1% de iniciador residual por peso de la composición total. Sin desear estar atados por ningún mecanismo, el solicitante cree que cantidades mayores de iniciador residual afectarían de forma adversa a la estabilidad de la composición curable por radiación.

25 Los polímeros acrílicos sólidos descritos anteriormente se pueden diseñar de manera que los polímeros sean solubles en los diluyentes reactivos aplicados típicamente mediante UV, hasta una concentración que permita que se obtengan viscosidades que son óptimas para composiciones a usar como tintas y/o películas curadas por UV.

Los siguientes términos se usan aquí como se definen:

30 "CCTP" representa polimerización de transferencia de cadena catalítica (por ejemplo, que usa preferiblemente catalizadores de cobalto, más preferiblemente los descritos en los documentos WO 95-17435 o WO96-13527);

35 "acrílico de CCTP" representa un polímero acrílico (tales como aquellos polímeros descritos aquí) obtenidos mediante polimerización en suspensión por radicales, usando CCTP opcionalmente un catalizador de cobalto adecuado); y

"acrílico de CTA" representa un polímero acrílico convencional obtenido mediante una polimerización viva mediante radicales libres que usa cualquier CTA (agente de transferencia de cadena).

De forma similar, "polímero de CTCTP" y "polímero de CTA" representan cualquier polímero obtenido usando una CCTP y un CTA respectivamente.

40 Sin desear estar atados por ningún mecanismo, el solicitante cree que el control adecuado del peso molecular del polímero acrílico (por ejemplo usando CCTP) puede obtener polímeros acrílicos que se pueden usar en tintas y/o revestimientos (opcionalmente como cargas) curables por UV para mejorar su comportamiento con respecto a tintas y revestimientos que comprenden polímeros acrílicos convencionales (tales como acrílicos de CTA). Se cree que el comportamiento mejorado de las composiciones con acrílicos de CCTP con respecto a aquellas con acrílicos de CTA puede ser debido a la presencia de un grupo insaturado en el extremo de la cadena polimérica en acrílicos de CCTP (opcionalmente generado mediante un catalizador de cobalto durante CCTP). Los grupos insaturados colgantes de un acrílico de CCTP se pueden activar, mediante irradiación al curarlos, para que reaccionen con grupos reactivos de un diluyente reactivo (por ejemplo, típicamente poliacrilatos tales como di-, tri- o tetraacrilatos), para que formen parte de la red polimérica curada final. De este modo, los acrílicos de CCTP pueden actuar como espaciadores de red enlazados covalentemente entre acrílicos de CTA en el diluyente reactivo (opcional). Los polímeros de la invención pueden tener grupos insaturados en el extremo de la cadena polimérica de manera que se pueden polimerizar mediante polimerización radicalica, y, al irradiarlos, se pueden co-curar con un diluyente reactivo. El uso de CCTP permite que las composiciones de la invención estén sustancialmente libres de disolvente y mercaptano. Por ejemplo, si se usa tBPEH como iniciador, se produce algo de alcohol t-butílico como producto de descomposición; sin embargo, esta cantidad es bastante baja (< 1%).

Los polímeros de acrílicos de CCTP pueden tener mejoras con respecto a los acrílicos de CTA en uno o más de los siguientes:

1) mayor velocidad de curado

5 2) libertad de formulación (por ejemplo, no se pueden usar epoxi acrilatos con acrílicos de CTA convencionales ya que el anillo epoxídico se abre con el almacenamiento y reacciona posteriormente para producir un producto con una viscosidad inestable y demasiado elevada)

3) desarrollo de la dureza de la película

4) resistencia global (por ejemplo, los acrílicos de CCTP pueden actuar como cargas reactivas y se pueden enlazar covalentemente dentro de la matriz irradiada, para producir un debilitamiento del revestimiento final).

10 Otro aspecto de la presente invención proporciona un polímero curable por radiación obtenido y/u obtenible a partir de al menos un monómero que forma una monofuncionalización terminal de fórmula I:



en la que

n es 0 o 1,

15  $X^1$  es oxi o  $-NR^5$ - (en el que  $R^5$  representa H u organo opcionalmente sustituido),

$R^1$  representa independientemente hidrocarbo de  $C_{1-10}$  opcionalmente sustituido, hidroxilo, hidrocarboxi de  $C_{2-10}$  opcionalmente sustituido que comprende un resto anular, y/o carboxi; y

$R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  representan cada uno independientemente H, un sustituyente opcional y/o grupos organo opcionalmente sustituidos, y cuando n es 0,  $R^3$  también puede representar oxi o  $-NR^5$ -; y

20 en el que el polímero curable por radiación

i) se obtiene y/o es obtenible en un procedimiento de polimerización en suspensión que usa un catalizador de cobalto como agente de transferencia de cadena;

ii) es sólido en condiciones estándar; y

25 iii) es monofuncional terminal, en el que el grupo funcional terminal se selecciona del grupo que consiste en: metacrilato, hidroxil metacrilato, epoxi metacrilato, carboxi metacrilato y urea metacrilato.

Todavía otro aspecto de la invención proporciona un método para preparar una composición que comprende las etapas de:

I) mezclar

a) opcionalmente de 0,1% a 99,9% en peso de un colorante; con

30 b) de 0,1% a 99,9% en peso de polímero curable por radiación de la invención como se describe aquí;

c) de 0,1% a 90% en peso de un diluyente reactivo curable por radiación con un peso molecular medio ponderal ( $M_w$ ) de al menos 100 daltons;

d) opcionalmente de 0,01 a 10% en peso de al menos un fotoiniciador; y para formar una mezcla en la que la que la composición tiene al menos una de las propiedades (A) a (E):

35 A) está sustancialmente libre de compuestos orgánicos volátiles (VOCs);

B) tiene una concentración residual de iniciador (tal como peróxido) menor que 0,025 g por g de polímero;

40 C) comprende un polímero que tiene una insaturación etilénica total (por ejemplo de resto o restos de Fórmula 1, tales como  $C=C$  y/o (met)acrilato) mayor que 0,1 miliequivalentes de  $C=C$  por g de polímero;

D) está sustancialmente libre de especies que comprenden azufre; y/o

E) está sustancialmente libre de especies de cobalto (II).

Todavía otro aspecto de la invención proporciona un método para usar las composiciones y/o polímeros de la invención, que comprende las etapas de: revestir un sustrato (opcionalmente en un método de impresión) con una

composición y/o polímero de la invención (opcionalmente como una tinta de impresión y/o componente de la misma); y opcionalmente irradiar dicho sustrato con radiación actínica y/o un haz de electrones para formar sobre él un polímero curado (opcionalmente una imagen curada sobre él).

Preferiblemente, tras la irradiación, la insaturación del polímero desaparece.

- 5 Un aspecto adicional de la invención proporciona un sustrato revestido con una composición y/o polímero de la invención.

10 Las composiciones (tales como tintas) de la presente invención también pueden exhibir propiedades mejoradas con respecto a composiciones conocidas para usos similares (tales como tintas conocidas). Tales propiedades mejoradas pueden ser (preferiblemente como se definen más abajo) al menos una, preferiblemente una pluralidad, más preferiblemente tres de más de esas propiedades marcadas 1) a 4) aquí. Las composiciones preferidas de la presente invención pueden exhibir propiedades comparables (preferiblemente como se definen más abajo) en dos o más, preferiblemente tres o más, lo más preferible el resto de esas propiedades marcadas 1) a 4) aquí.

15 Propiedades mejoradas, como se usa aquí, significa que el valor de la composición de la presente invención es > +8% del valor de la composición de referencia conocida descrita aquí, más preferiblemente > +10%, incluso más preferiblemente > +12%, lo más preferible > +15%.

Propiedades comparables, como se usa aquí, significa que el valor de la resina y/o del material de fricción de la presente invención está dentro de +/- 6% del valor de la composición de referencia conocida descrita aquí, más preferiblemente +/- 5%, lo más preferible +/- 4%.

20 La composición de referencia, como se usa aquí, significa una composición preparada a partir de los mismos componentes que la composición de la invención a evaluar (Composición Evaluada), en la que la cantidad de acrílico de CCTP en la Composición Evaluada se ha sustituido por la misma cantidad (en peso) de un acrílico de CTA equivalente.

25 Las diferencias en porcentaje para las propiedades mejoradas y comparables aquí se refieren a diferencias ínfimas entre la composición de la invención y la composición conocida, en las que la propiedad se mide en las mismas unidades de la misma manera (es decir, si el valor a comparar también se mide como un porcentaje, no representa una diferencia absoluta).

30 Preferiblemente, los polímeros de la invención tienen una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) (medida mediante DSC) de 35° a 125°C, más preferiblemente de 40° a 100°C, lo más preferible de 45° a 75°C. Se apreciará que la  $T_g$  óptima estará dictada por muchos factores tales como el procedimiento usado para preparar el polímero y/o su distribución de pesos moleculares. Se prefiere particularmente que cuando el polímero sea un acrílico sólido, tenga una  $T_g$  que sea más fácilmente procesable.

Preferiblemente, los polímeros de la invención tienen un peso molecular (medio ponderal, Mw) menor que 40 kDa, más preferiblemente de 2,5 a alrededor de 25 kDa, lo más preferiblemente de 5 a 15 kDa.

35 Preferiblemente, los polímeros sólidos de la invención tienen un tamaño medio de partículas de 150 a 1000 micrómetros. Convencionalmente, las formas de las partículas son sustancialmente esferoideas. Los tamaños de las partículas dados aquí son el tamaño de una partícula media ponderal, y se dan como una dimensión lineal que es un diámetro de partícula, ya que se puede considerar que las partículas esencialmente esféricas. El tamaño medio ponderal de las partículas se puede medir usando un microscopio electrónico de barrido/de transmisión y espectroscopía de correlación de fotones.

40 Curable por radiación

45 Como se usa aquí, "curable por radiación" representa un material que se polimerizará cuando se irradie, por ejemplo con radiación actínica y/o luz ultravioleta (UV) (opcionalmente en presencia de otro ingrediente tal como un fotoiniciador) y/o radiación ionizante (tal como haz de electrones). La radiación actínica es radiación electromagnética capaz de producir acción fotoquímica, pero de energía insuficiente para producir iones en un medio de materiales habituales, y típicamente tiene una longitud de onda mayor que 185 nanómetros. La luz UV es energía radiante que tiene típicamente una longitud de onda de 180 a 400 nanómetros ( $1,8$  a  $4,0 \times 10^{-7}$  metros). La radiación ionizante es energía de partícula o electromagnética capaz de producir iones en materiales habituales; habitualmente energías mayores que alrededor de 10 electrón-voltios o  $16 \times 10^{-19}$  julios. El haz de electrones (haz de e) es un haz de electrones desplazados típicamente de un filamento metálico mediante una fuente de aceleración de alto voltaje. Los métodos preferidos para lograr la polimerización por radiación comprenden luz UV y/o haz de e. El mecanismo de polimerización puede ser cualquier método adecuado que pueda ser inducido por radiación (por ejemplo radical libre, catiónico, etc.). Se pueden usar otras fuentes adecuadas de radiación de curado, por ejemplo longitudes de onda cortas de baja intensidad (< 500 nm) generadas mediante diodos que emiten luz (LEDs, tales como los descritos en el documento US7250611), en cuyo caso las propiedades de radiación dadas anteriormente pueden ser diferentes.

Convenientemente, las composiciones de la presente invención son adecuadas para uso en contacto con alimentos. Habitualmente, las composiciones de la presente invención tienen poco o ningún olor, están sustancialmente libres de diluyentes reactivos de bajo peso molecular (por ejemplo, < 100 daltons).

5 Ventajosamente, las composiciones de la presente invención pueden satisfacer las normas en la EU y/o US de manera que se pueden vender libres de la etiqueta Xi. Es una característica preferida el que el polímero de la invención tiene (y/o se puede incorporar sin perjuicio en las composiciones [tales como tintas] que tienen) un impacto adverso benigno o muy bajo sobre la ingestión por sistemas biológicos. Es más preferido que los polímeros de la invención (y cualesquiera tintas y/o composiciones que los comprenden) cumplan con las condiciones expuestas en una o más de las normas de la EU relevantes a partir de la fecha de presentación de la presente solicitud, a saber: 1935/2004/EC (borrador), 2002/72/EC (monómeros), 2004/1/EC (1ª enmienda), 2004/19/EC (2ª enmienda), 2005/79/EC (3ª enmienda), 2007/19/EC (4ª enmienda), 2008/39/EC (5ª enmienda) y/o 2009/975/EC (6ª enmienda).

Las composiciones preferidas de la presente invención son útiles como revestimientos y/o como composiciones tales como tintas (por ejemplo tintas de impresión), pastas de pigmentos y/o para dilución.

## 15 Tintas

Las tintas se forman diluyendo una pasta de pigmento (también conocida como pasta de molturación o vehículo de pigmento) que comprende una mayor concentración de colorante que en una tinta típica. El usuario final diluirá la pasta de pigmento con diluyente reactivo para formar el "vehículo de dilución". Este "vehículo de dilución" se puede diluir adicionalmente con un disolvente adecuado (y opcionalmente otros aditivos) para formar una tinta con las propiedades deseadas requeridas para imprimir con el método seleccionado (por ejemplo, viscosidad adecuada; y concentración de colorante que produce el color de la tinta deseado). Por ejemplo, los vehículos de dilución típicos pueden comprender de 10 a 85 en peso de colorante en comparación con 1 a 65% en peso de colorante en la tinta final. La presente invención incluye tintas y sus pastas de pigmento y "vehículos de dilución" correspondientes.

20 Como se usa aquí (excepto que el contexto indique otra cosa), el término "tinta" también engloba todas las pastas de pigmento y/o "vehículos de dilución", y se entenderá que en la práctica puede ser necesaria una etapa de dilución (rebaja) convencional bien conocida antes de que algunas de las composiciones descritas aquí sean de hecho adecuadas para el uso inmediato en un método de impresión.

Las tintas de la invención se pueden aplicar a un sustrato adecuado en cualquier método de impresión convencional, tal como: métodos de impresión digital, electrostático, grabado en relieve, grabado, flexográfico, huecograbado, transferencia de tinte de cera caliente, chorro de tinta (tal como chorro de tinta térmico y/o piezoeléctrico), calcográfico, litográfico, impresión por láser, prensa de letras, carácter de imprenta, rotocalcografía, tampografía, impresión plana, en relieve, reprográfico, rotatorio, rotograbado, por malla, termográfico, y/o bloque de madera, y/o cualesquiera combinaciones adecuadas de los mismos.

35 Las composiciones de tinta también pueden incluir tinte o pigmento, agua o disolvente (no en tintas de UV o de fusión en caliente), aglutinante polimérico, humectantes y aditivos tales como fotoiniciador en tintas curables por radiación, conservantes, agentes dispersantes. Las tintas se pueden dividir en diferentes tipos. En las tintas a base de agua, el secado implica absorción y penetración en el sustrato, seguido de evaporación. En tipos de tintas a base de aceite, el secado implica absorción y penetración. En tintas a base de disolventes, el secado implica mayoritariamente la evaporación del disolvente. Las tintas de la invención también se pueden secar como tintas de secado mediante UV convencionales, mediante secado oxidativo, mediante secado de dos componentes, y/o cualesquiera combinaciones de estos métodos. Las tintas de fusión en caliente se venden a temperatura ambiente, pero se expulsan en estado fundido. Las tintas curables por radiación se secan típicamente mediante polimerización.

45 Para tintas usadas en algunos métodos de impresión (tales como impresión rotocalcográfica) la viscosidad elevada no es un problema; por ejemplo, son aceptables tintas con una viscosidad de >300 cPas, por ejemplo 500 cPa.s (efectivamente un sólido), y la tinta se usa como una pasta a temperaturas elevadas. Las tintas de menor viscosidad preferidas para algunos otros métodos de impresión tienen una viscosidad de 0,2 a 6 cPa.s, más preferiblemente 0,4 a 3,5 cPa.s. Para la impresión por chorro de tinta, es deseable que las tintas tengan una viscosidad muy baja a la temperatura de impresión, preferiblemente de 5 a 25 mPa.s, más preferiblemente alrededor de 15 mPa.s. Esto es para que la tinta sea fácilmente expulsable en pequeñas gotitas que tengan volúmenes en el intervalo de picolitros. 50 Para lograr estos valores de baja viscosidad, las tintas previas curables por radiación contenían niveles muy altos de diluyente reactivo. Pero los diluyentes reactivos de baja viscosidad de la técnica anterior también tienen una reactividad de curado por radiación baja. De este modo, las tintas previas tenían típicamente un mal olor e iban acompañadas de problemas de irritación.

Es un objeto preferido de una realización de la presente invención resolver algunos o todos estos problemas con las tintas de la técnica anterior.

Colorante (componente (a) de la composición)

Las composiciones preferidas de la invención comprenden un colorante en una cantidad de 0,1% a 99,9%, más

preferiblemente de 1% a 80%, lo más preferible de 5 a 60%, por ejemplo de 10% a 50% en peso de la composición total. Se apreciará que, en general, cuando la composición de la invención es una tinta, la concentración del colorante será menor que la que está presente en la pasta de pigmento correspondiente.

Convenientemente, el colorante puede ser un tinte y/o un pigmento.

5 Polímero (componente (b) de la composición)

Las cargas poliméricas preferidas son polímeros acrílicos curables por radiación obtenidos mediante CCTP. Los polímeros más preferidos son homo- o copolímeros, muy preferiblemente con un único grupo funcional en un extremo de la cadena polimérica. El grado de insaturación por cadena de polímero (habitualmente como enlaces C=C) es preferiblemente al menos 1. Convenientemente, el único grupo funcional en el polímero no deriva del iniciador, por ejemplo no es un grupo COOH u OH derivado del iniciador, y/o no deriva de dismutación.

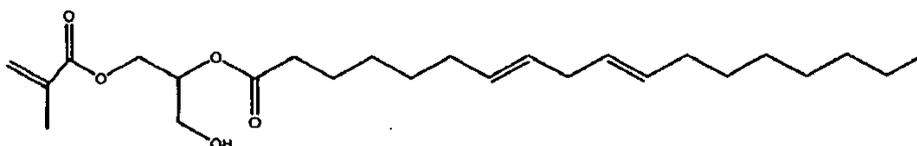
Monómeros de Fórmula 1

Los monómeros de Fórmula 1 son monofuncionales en insaturación terminal etilénica; de otro modo serían una reticulación a lo largo de más de una cadena de polímero para formar una red polimérica tridimensional. Sin desear estar atados por ningún mecanismo, se cree que el polímero de CCTP actúa como un espaciador de la red, y no incrementa la reticulación de la red.

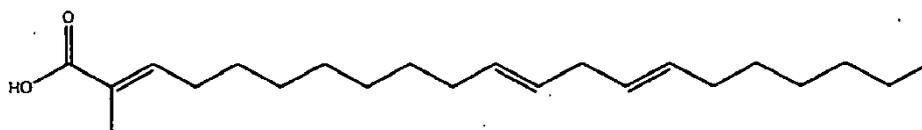
En la Fórmula 1 puede haber otros grupos funcionales, tales como hidroxilo, imino, epoxi, carboxi, vinilo, alilo (por ejemplo ALMA) y/o urea. Es enormemente preferido que la Fórmula 1 represente metacrilato y no acrilato (puesto que los acrilatos no sufren fácilmente la reacción de CCTP).

Los monómeros preferidos de Fórmula 1 son cualesquiera de aquellos metacrilatos ya descritos aquí, por ejemplo metacrilatos seleccionados del grupo que consiste en: metacrilato de alilo (ALMA), metacrilato de iso-butilo (iBMA), metacrilato de n-butilo (nBMA), metacrilato de iso-bornilo (iBOMA), metacrilato de etilo (EMA), metacrilato de glicidilo (GMA), metacrilato de 2-hidroxipropilo (HPMA), ácido metacrílico (MAA), y metacrilato de metilo (MMA).

La Fórmula 1 también puede comprender y/o representar metacrilato de alilo de C<sub>1-30</sub> u otros restos poliinsaturados (tales como ácidos grasos) capaces de ser polimerizados mediante CCTP. Por ejemplo, la Fórmula 1 puede representar un éster de ácido graso acrilado general tal como el representado por:



Se prefiere que la Fórmula 1 no represente restos de ácido graso que no sufren fácilmente polimerización radicalica, por ejemplo cuando el resto saturado de la cadena de ácido graso está unido mediante un grupo alquilénico lineal al resto etilénicamente insaturado. De este modo, por ejemplo, se prefiere que la Fórmula 1 sea distinta de:



30 Con referencia a la Fórmula 1:

Preferiblemente R<sup>3</sup> es metileno, u oxi.

Preferiblemente, al menos uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> es: hidroxilo, epoxi y/o carboxi.

Preferiblemente, X<sup>1</sup> es oxi o imino, y n es 1 o n = 0.

35 Más preferiblemente, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente de: H, sustituyentes opcionales e hidrocarbo de C<sub>1-10</sub> opcionalmente sustituido.

Lo más preferible, R<sup>2</sup> es H, metilo u OH, y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son independientemente H o CH<sub>3</sub>.

40 Convenientemente, R<sup>2</sup> es OH, R<sup>3</sup> es CH<sub>3</sub>, y R<sup>4</sup> es H y/o tautómero o tautómeros de los mismos (por ejemplo una especie funcional acetoacetoxi). Los restos de éster insaturado más convenientes se seleccionan de: -OCO-CH=CH<sub>2</sub>; -OCO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>; acetoacetoxi, -OCOCH=C(CH<sub>3</sub>)(OH) y tautómero o tautómeros adecuados de los mismos.

Como alternativa, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son independientemente H o CH<sub>3</sub>, n es 1, X<sup>1</sup> es oxi y R<sup>4</sup> es alquenileno de C<sub>2-6</sub>, con un

grupo etilénico terminal.

Polímero en suspensión de CCTP [propiedad (c)(i) del polímero]

No se prefieren métodos de polimerización que no den enlaces etilénicos terminales.

Polímero sólido [propiedad (c)(ii) del polímero]

- 5 Preferiblemente, las cargas poliméricas son sólidos sustancialmente homogéneos que están sustancialmente libres de componentes o dominios líquidos en condiciones estándar.

Polímero monofuncional terminal [propiedad (c)(iii) del polímero]

- 10 Los polímeros monofuncionales terminales preferidos [apartado (b)(i)] son aquellos en los que el grupo funcional se selecciona del grupo que consiste en metacrilato, hidroxil metacrilato, epoxi metacrilato, carboxi metacrilato, y urea metacrilato.

Como se usa aquí, monofuncional terminal representa restos que tienen solamente un grupo funcional situado en el extremo del mismo (por ejemplo en el extremo de una cadena polimérica, por ejemplo como un enlace C=C terminal). Monofuncional terminal no excluye la posibilidad de tener una o más funcionalidades adicionales dispuestas a lo largo de la cadena polimérica o dependientes de ella (tales como COOH, OH, NH<sub>3</sub>, epoxi y/o alilo).

- 15 Libre de VOC (propiedad A de la composición)

Las composiciones preferidas están sustancialmente libres de disolventes, más preferiblemente libres de disolventes orgánicos y agua.

Concentración baja de iniciador residual (propiedad B de la composición)

- 20 La concentración de iniciador térmico orgánico que queda en la composición de la invención inmediatamente después de la preparación (concentración residual) está preferiblemente entre alrededor de 0,1 y 20 moles de iniciador por 1 millón de gramos de la composición. Preferiblemente, la concentración residual de iniciador en la composición se detecta mediante HPLC. Se apreciará que, dependiendo del iniciador, tras una cantidad suficiente de tiempo desde la preparación, la cantidad de iniciador en una composición se puede reducir a cero. Las concentraciones exactas de iniciador que quedan después de que se ha preparado el polímero de carga (usando polimerización en suspensión) dependerán de un número de factores tales como el agente de transferencia de cadena, las concentraciones de comonomero. Se puede usar útilmente cualquier iniciador, tal como peróxidos, azocompuestos, y perésteres.

Libre de azufre (propiedad D de la composición)

Preferiblemente, las composiciones de la presente invención están sustancialmente libres de mercaptanos.

- 30 Libre de cobalto (propiedad E de la composición)

Preferiblemente, las composiciones de la presente invención están sustancialmente libres de cualquier cobalto, más preferiblemente cualquier metal de transición. Convenientemente, las composiciones de la presente invención contienen menos de <50 ppm de cobalto, más preferiblemente < 20 ppm, lo más preferible < 10 ppm.

- 35 Sin desear estar atados por ningún mecanismo, se cree que ya que los quelatos de cobalto usados típicamente en CCTP (tales como Co-4-PhMeBF) son muy voluminosos, probablemente se eliminan fácilmente durante la preparación de la composición, y así los niveles de cualquier cobalto extraíble en las composiciones de la invención serán muy bajos.

- 40 Si tomamos este valor (que corresponde prácticamente a MMA), deberíamos de añadir todos los diluyentes reactivos posibles usados en las formulaciones de UV. Acrilato de etoxietoxietilo, diacrilato de hexanodiol, acrilato de laurilo, acrilato de isobornilo, acrilato de octil decilo, acrilato de fenoxi etilo, acrilato de isodecilo, diacrilato de hexanodiol, diacrilatos de polipropilenglicol, diacrilatos de polietilenglicol, acrilatos de polipropilenglicol, acrilatos de polietilenglicol, acrilato de tetraetilenglicol, acrilato de trietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de neopentilglicol, acrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol y versiones etoxiladas y propoxiladas de los monómeros mencionados, o combinaciones de los mismos. Además, metacrilatos equivalentes.

Diluyente reactivo (componente (c) de la composición)

La composición de la invención comprende además diluyente reactivo de peso molecular elevado como componente (c).

- 50 Convenientemente, el diluyente reactivo adicional de peso molecular elevado tiene un peso molecular medio ponderal (Mw) de al menos 100 daltons.

Los diluyentes reactivos de peso molecular elevado preferidos son poliacrilatos, más preferiblemente di-, tri- o tetraacrilatos, los más preferibles son: triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA); diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA); EO(PGA); y/o mezclas de los mismos.

5 Habitualmente, los diluyentes reactivos son distintos de: dipropilentríamina (DPTA); diacrilato de hexanodiol (HDDA) o trietilentetramina (TETA), y se prefiere que las composiciones de la presente invención estén sustancialmente libres de DPTA, HDDA y TETA.

También se prefiere que la composición de la invención esté sustancialmente libre de restos de cloro y bromo.

10 Las perlas de polímero acrílico según la invención se preparan mediante polimerización en suspensión (también conocida como polimerización granular, en perlas, o perlada, debido a la forma de las partículas poliméricas resultantes) según métodos conocidos en la técnica como se ilustra en los ejemplos.

Los monómeros acrílicos típicos usados en la invención tales como:

- 1) monómeros insaturados que pertenecen a la clase general de metacrilatos, por ejemplo alquilo de C1-C30, independientemente de la funcionalidad
- 15 2) monómeros insaturados que pertenecen a la clase general de acrilatos, por ejemplo alquilo de C1-C30, independientemente de la funcionalidad
- 3) monómeros de hidrocarburos insaturados como por ejemplo butadieno, isopreno, estireno, viniltolueno, metilestireno, terc-butilestireno, etc.
- 4) monómeros insaturados que pertenecen a la clase de haluros de vinilo, ésteres vinílicos, éteres vinílicos
- 5) monómeros multiolefinicamente insaturados, tales como ftalato de dialilo, metacrilato de alilo
- 20 6) cualquier multiinsaturado de cualquiera de los tipos mencionados anteriormente.

Los iniciadores para polimerizar los monómeros para proporcionar las perlas de polímero acrílico de la invención pueden ser aquellos que son normalmente adecuados para la polimerización de monómeros de acrilato mediante radicales libres, que son solubles en aceite y/o tienen una baja solubilidad en agua. Tales iniciadores pueden comprender peróxidos orgánicos, peroxiésteres orgánicos y/o azoiniciadores orgánicos. El iniciador se usa generalmente en una cantidad de alrededor de 0,01 a 1% en peso del contenido de monómero total.

Los agentes de transferencia de cadena (CTA) útiles pueden comprender mercaptanos, tetrabromuro de carbono, quelatos de cobalto (II), y/o mezclas de los mismos. El agente de transferencia de cadena se usa generalmente en una cantidad de alrededor de 0,001 a 1,0%, preferiblemente 0,0025 a 0,5% en peso del contenido de monómero total.

30 Opcionalmente, se puede añadir un inhibidor soluble en agua para inhibir la polimerización en la fase acuosa a fin de evitar la formación de demasiado polímero mediante polimerización en emulsión y/o en disolución en la fase acuosa, lo que puede dar como resultado la aglomeración de las perlas o la polimerización de tipo emulsión. Los inhibidores adecuados incluyen aquellos seleccionados de tiosulfatos, tiocianatos, hidroquinonas solubles en agua y nitratos. Cuando se usa, el iniciador soluble en agua se puede añadir generalmente en una cantidad de alrededor de 0,01 a alrededor de 1 partes en peso en base a 100 partes de contenido de monómero total.

Además, es necesario un estabilizante polimérico soluble en agua o dispersable en agua para estabilizar la suspensión y a fin de obtener perlas estables. El estabilizante es preferiblemente un polímero sintético soluble en agua o dispersable en agua tal como polialcohol vinílico, poliacetato de vinilo, polivinilpirrolidona, gelatina, almidón, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, poli(ácido (met)acrílico) y/o sales del mismo (por ejemplo sales de sodio). El estabilizante se usa preferiblemente en una cantidad de alrededor de 0,001 a 10%, más preferiblemente en una cantidad de alrededor de 0,01 a 1% en peso del contenido de monómero total.

Los monómeros, el iniciador de radicales libres, y cualesquiera materiales opcionales se pueden mezclar juntos en la relación prescrita para formar una premezcla. El estabilizante se puede combinar con agua y después con la premezcla para formar una suspensión de aceite en agua. La suspensión resultante comprende típicamente de alrededor de 10 a alrededor de 50% en peso de la premezcla monomérica, y de alrededor de 90 a alrededor de 50% en peso de la fase acuosa. La polimerización en suspensión de tipo perla, según la presente invención, es típicamente una polimerización iniciada térmicamente, y se lleva a cabo preferiblemente con agitación durante alrededor de 2 a alrededor de 16 horas a una temperatura entre alrededor de 40°C y 90°C.

Tras aislar las perlas según métodos estándar tales como filtración o centrifugación, las perlas se someten preferiblemente a un secado prolongado, a alrededor de 40 a alrededor de 100°C dependiendo de la Tg del polímero acrílico sólido final. El secado se puede llevar a cabo por medios habitualmente conocidos por una persona experta en la técnica, tales como, por ejemplo, usando una secadora de lecho fluidizado o un horno convencional. El tiempo de secado se puede ajustar fácilmente por una persona experta en la técnica, y habitualmente se lleva a cabo a lo

largo de un período aproximado de 3 a 40 horas, preferiblemente de 8 a 20 horas, y más preferiblemente de 8 a 10 horas.

#### Términos generales

5 Las expresiones “sustituyente opcional” y/u “opcionalmente sustituido”, como se usan aquí (excepto que sean seguidas por una lista de otros sustituyentes), significan el uno o más de los siguientes grupos (o sustitución mediante estos grupos): carboxi, sulfo, sulfonilo, formilo, hidroxilo, amino, imino, nitrilo, mercapto, ciano, nitro, metilo, metoxi y/o combinaciones de los mismos. Estos grupos opcionales incluyen todas las combinaciones químicamente posibles en el mismo resto de una pluralidad (preferiblemente dos) de los grupos mencionados anteriormente (por ejemplo, amino y sulfonilo, si se unen directamente entre sí, representan un grupo sulfamóilo). Los sustituyentes opcionales preferidos comprenden: carboxi, sulfo, hidroxilo, amino, mercapto, ciano, metilo, halo, trihalometilo y/o metoxi, siendo más preferidos metilo, hidroxilo y ciano.

15 Las expresiones sinónimas “sustituyente orgánico” y “grupo orgánico”, como se usan aquí (también abreviadas aquí como “organo”), representan cualquier resto univalente o multivalente (opcionalmente unidos a uno o más restos adicionales) que comprende uno o más átomos de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos adicionales. Los grupos orgánicos pueden comprender grupos organoheterilo (también conocidos como grupos de organoelemento) que comprenden grupos univalentes que contienen carbono, que de este modo son orgánicos, pero que tienen su valencia libre en un átomo distinto de carbono (por ejemplo, grupos organotío). Los grupos orgánicos pueden comprender alternativa o adicionalmente grupos orgánicos que comprenden cualquier grupo sustituyente orgánico, independientemente del tipo funcional, que tiene una valencia libre en el átomo de carbono.

20 Los grupos orgánicos también pueden comprender grupos heterocíclico que comprenden grupos univalentes formados eliminando un átomo de hidrógeno de cualquier átomo anular de un compuesto heterocíclico: (un compuesto cíclico que tienen, como miembros del anillo, átomos de al menos dos elementos diferentes, siendo en este caso uno de ellos el carbono). Preferiblemente, los átomos no de carbono en un grupo orgánico se pueden seleccionar de: hidrógeno, halo, fósforo, nitrógeno, oxígeno, silicio y/o azufre, más preferiblemente de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, fósforo y/o azufre.

Los grupos orgánicos más preferidos comprenden uno o más de los siguientes restos que contienen carbono: alquilo, alcoxi, alcanóilo, carboxi, carbonilo, formilo y/o combinaciones de los mismos, opcionalmente en combinación con uno o más de los siguientes restos que contienen heteroátomo: oxo, tio, sulfonilo, sulfonilo, amino, imino, nitrilo y/o combinaciones de los mismos. Los grupos orgánicos incluyen todas las combinaciones químicamente posibles en el mismo resto de una pluralidad (preferiblemente dos) de los restos que contienen carbono y/o de heteroátomo mencionados anteriormente (por ejemplo, alcoxi y carbonilo, si están unidos directamente entre sí, representan un grupo alcoxycarbonilo).

35 La expresión “grupo hidrocarbo”, como se usa aquí, es un subconjunto de un compuesto orgánico, y representa cualquier resto univalente o multivalente (opcionalmente unido a uno o más restos adicionales) que consiste en uno o más átomos de hidrógeno y uno o más átomos de carbono, y puede comprender uno o más restos saturados, insaturados y/o aromáticos. Los grupos hidrocarbo pueden comprender uno o más de los siguientes grupos. Los grupos hidrocarbilo comprenden grupos univalentes formados eliminando un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (por ejemplo alquilo). Los grupos hidrocarbilenos comprenden grupos divalentes formados eliminando dos átomos de hidrógeno de un hidrocarburo, cuyas valencias libres no están enlazadas en un doble enlace (por ejemplo alquilenilo).

40 Los grupos hidrocarbildenos comprenden grupos divalentes (que se pueden representar mediante “R<sub>2</sub>C=”) formados eliminando dos átomos de hidrógeno del mismo átomo de carbono de un hidrocarburo, cuyas valencias libres están enlazadas en un doble enlace (por ejemplo alquildeno). Los grupos hidrocarbildenos comprenden grupos trivalentes (que se pueden representar mediante “RC≡”), formados eliminando tres átomos de hidrógeno del mismo átomo de carbono de un hidrocarburo, cuyas valencias libres están enlazadas en un triple enlace (por ejemplo alquilideno).

45 Los grupos hidrocarbo también pueden comprender enlaces sencillos carbono a carbono saturados (por ejemplo, en grupos alquilo); enlaces dobles y/o triples carbono a carbono insaturados (por ejemplo, en grupos alqueno y alquino respectivamente); grupos aromáticos (por ejemplo, en grupos arilo) y/o combinaciones de los mismos en el mismo resto, y, cuando se indique, pueden estar sustituidos con otros grupos funcionales.

50 El término “alquilo”, o su equivalente (por ejemplo, “alq”), como se usa aquí, se puede sustituir fácilmente, cuando sea apropiado y excepto que el contexto indique claramente otra cosa, por términos que engloban cualquier otro grupo hidrocarbo tal como los descritos aquí (por ejemplo, que comprenden enlaces dobles, triples enlaces, restos aromáticos (tales como alqueno y alquino y/o arilo respectivamente) y/o combinaciones de los mismos (por ejemplo aralquilo), así como cualquier especie hidrocarbo multivalente que enlace dos o más restos (tales como radicales hidrocarbilenos bivalentes, por ejemplo alquilenilo).

55 Cualquier grupo radical o resto mencionado aquí (por ejemplo, como un sustituyente) puede ser un radical multivalente o un radical monovalente, excepto que se señale de otro modo o el contexto indique claramente otra cosa (por ejemplo, un resto hidrocarbilenos bivalente que enlaza otros dos restos). Sin embargo, cuando se indique aquí, tales grupos monovalentes o multivalentes todavía pueden comprender también sustituyentes opcionales. Un grupo que comprende una cadena de tres o más átomos significa un grupo en el que la cadena, en todo o en parte, puede ser lineal, ramificada y/o puede formar un anillo (incluyendo anillos espiro y/o condensados). El número total

60

de ciertos átomos se especifica para ciertos sustituyentes; por ejemplo organo  $C_{1-N}$  significa un resto organo que comprende de 1 a N átomos de carbono. En cualquiera de las fórmulas aquí, si no se indica que uno o más sustituyentes está unido a cualquier átomo particular en un resto (por ejemplo, en una posición particular a lo largo de una cadena y/o anillo), el sustituyente puede sustituir cualquier H y/o puede estar localizado en cualquier posición disponible en el resto que sea químicamente adecuada y/o eficaz.

Preferiblemente, cualquiera de los grupos organo enunciados aquí comprende de 1 a 36 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 18. Se prefiere particularmente que el número de átomos de carbono en el grupo organo sea de 1 a 12, especialmente de 1 a 10 inclusive, por ejemplo de 1 a 4 átomos de carbono.

Como se usa aquí, los términos químicos (distintos de los nombres de la IUPAC para compuestos específicamente identificados) que comprenden características que se dan en paréntesis – tales como (alquil)acrilato, (met)acrilato y/o (co)polímero – representan que esa parte en paréntesis es opcional según lo dicte el contexto; así, por ejemplo, el término (met)acrilato representa tanto metacrilato como acrilato.

Ciertos restos, especies, grupos, unidades repetidas, compuestos, oligómeros, polímeros, materiales, mezclas, composiciones y/o formulaciones que comprenden y/o se usan en parte o en toda la invención como se describen aquí pueden existir como una o más formas diferentes tales como cualquiera de aquellas en la siguiente lista no exhaustiva: estereoisómeros (tales como enantiómeros (por ejemplo formas E y/o Z), diastereoisómeros y/o isómeros geométricos); tautómeros (por ejemplo formas ceto y/o enol), confórmers, sales, zwitteriones, complejos (tales como quelatos, clatratos, compuestos corona, criptandos/criptados, compuestos de inclusión, compuestos de intercalación, compuestos intersticiales, complejos de ligandos, complejos organometálicos, complejos no estequiométricos, aductos  $\pi$ , solvatos y/o hidratos); formas isotópicamente sustituidas, configuraciones poliméricas [tales como homo- o copolímeros, copolímeros al azar, de injerto y/o de bloques, polímeros lineales y/o ramificados (por ejemplo estrella y/o ramificados lateralmente), polímeros reticulados y/o en red, polímeros obtenibles a partir de unidades de repetición di- y/o trivalentes, dendrímeros, polímeros de tacticidad diferente (por ejemplo polímeros isotácticos, sindiotácticos o atácticos)]; polimorfos (tales como formas intersticiales, formas cristalinas y/o formas amorfas), diferentes fases, disoluciones sólidas; y/o combinaciones de los mismos y/o mezclas de los mismos cuando sean posibles. La presente invención comprende y/o usa todas estas formas que son eficaces como se definen aquí.

La expresión “que comprende”, como se usa aquí, significa que la lista que sigue inmediatamente no es exhaustiva, y puede incluir o no cualesquiera otros elementos adecuados adicionales, por ejemplo una o más características, componentes, ingredientes y/o sustituyentes adicionales según sea apropiado. “Que comprende sustancialmente”, como se usa aquí, significa que un componente o lista de componentes está presente en un material dado en una cantidad mayor o igual a alrededor de 90%, preferiblemente  $\geq 95\%$ , más preferiblemente  $\geq 98\%$  en peso de la cantidad total del material dado. La expresión “que consiste en”, como se usa aquí, significa que la lista que sigue es exhaustiva y no incluye elementos adicionales.

Para todas las fronteras superior e inferior de cualesquiera parámetros dados aquí, el valor de frontera está incluido en cada intervalo para cada parámetro. Todas las combinaciones de valores mínimo y máximo de los parámetros descritos aquí se pueden usar para definir los intervalos de los parámetros para diversas realizaciones y preferencias de la invención.

Se entenderá que la suma total de cualquier cantidad expresada aquí como porcentajes no puede (permitiendo errores de redondeo) superar 100%. Por ejemplo, la suma de todos los componentes que comprende la composición de la invención (o parte o partes de la misma), cuando se expresa como un porcentaje en peso (u otro) de la composición (o la misma parte o partes de la misma), asciende en total a 100% permitiendo errores de redondeo. Sin embargo, cuando una lista de componentes no es exhaustiva, la suma del porcentaje para cada uno de tales componentes puede ser menor que 100%, para permitir un cierto porcentaje para cantidad o cantidades adicionales de cualquier componente o componentes adicionales que pueden no ser descritos explícitamente aquí.

Por ejemplo, los porcentajes descritos aquí (sean como % en moles o % en peso) para la composición, polímero o polímeros y partes de los mismos (por ejemplo, monómero o monómeros) se refiere al porcentaje de la cantidad total de ciertos componentes especificados (por ejemplo monómero o monómeros) a partir de los cuales se obtiene y/o es obtenible el polímero relevante o parte del mismo. En una realización (preferida) de la invención, los componentes especificados suman 100% (por ejemplo, ningún otro monómero o unidades derivadas del mismo comprenden la composición relevante, polímero o parte del mismo). Sin embargo, se apreciará que, en otra realización de la invención, otros componentes (por ejemplo monómeros o unidades derivadas de los mismos), además de los especificados anteriormente, también pueden comprender la composición relevante, polímero o parte del mismo, de manera que los componentes descritos explícitamente aquí sumarían entonces hasta menos de 100% de la composición, polímero o parte del mismo relevante.

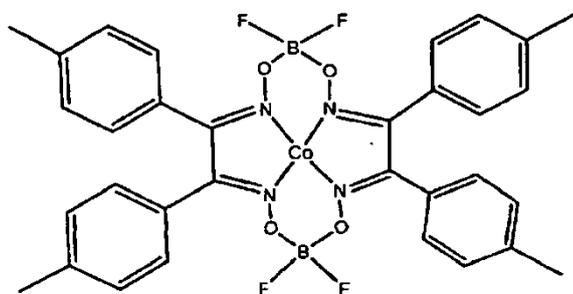
Excepto que el contexto indique claramente otra cosa, como se usa aquí, las formas plurales de los términos aquí (por ejemplo, composición, monómero y/o polímero) se han de interpretar que incluyen la forma singular y viceversa.

Los términos “eficaz”, “aceptable”, “activo” y/o “adecuado” (por ejemplo con referencia a cualquier procedimiento,

- uso, método, aplicación, preparación, producto, material, formulación, compuesto, monómero, oligómero, precursor polimérico, y/o polímeros de la presente invención y/o descritos aquí según sean apropiados) se entenderán que se refieren a aquellas características de la invención que, si se usan de manera correcta, proporcionan las propiedades requeridas a aquello a lo que se añaden y/o incorporan para que sean de utilidad como se describe aquí. Tal utilidad puede ser directa, por ejemplo cuando un material tiene las propiedades requeridas para los usos mencionados anteriormente, y/o indirecta, por ejemplo cuando un material tiene uso como un intermedio sintético y/o herramienta de diagnóstico en la preparación de otros materiales de utilidad directa. Como se usan aquí, estos términos también representan que un grupo funcional es compatible con producir productos finales eficaces, aceptables, activos y/o adecuados.
- 5
- 10 Métodos de ensayo
- Tamaño de partículas
- Los tamaños de partículas se dan aquí como el tamaño de una partícula promediada en peso, y se dan como una dimensión lineal que es un diámetro de partícula, ya que las partículas se pueden considerar esencialmente esféricas. El tamaño de partículas medio ponderal se puede medir usando microscopía electrónica de barrido/transmisión, y dispersión de la luz.
- 15
- Condiciones estándar
- Como se usa aquí, excepto que el contexto indique otra cosa, condiciones estándar (por ejemplo para secar una película o para determinar la morfología de un polímero) significa una humedad relativa de  $50\% \pm 5\%$ , temperatura ambiente ( $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$ ), y un caudal de aire de  $\leq 0,1$  m/s.
- 20 Concentración de dobles enlaces de carbono
- La cantidad (en miliequivalentes por g) de C=C en una muestra se determina convencionalmente mediante titulación.
- Determinación del peso molecular:
- El análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC) para la determinación de los pesos moleculares del polímero se lleva a cabo en un Alliance Waters 2695 GPC con tres columnas de PL-gel consecutivas (tipo mixto-B, l/d = 300/7,5 mm) usando tetrahidrofurano (THF, grado HPLC, estabilizado con 3,5-di-terc-butil-4-hidroxitolueno (BHT), preferiblemente con 1,0% en volumen de ácido acético) como eluyente, a  $1 \text{ cm}^3/\text{min.}$ , y usando un detector del índice de refracción Alliance Waters 2410. Para calibrar la GPC, se usa un conjunto de patrones de poliestireno (analizado según DIN 55672). Las muestras que corresponden a alrededor de 16 mg de material sólido se disuelven en  $8 \text{ cm}^3$  de THF. Las muestras se agitan regularmente y se disuelven durante al menos 24 horas para el “desenrollamiento” total, y se colocan en una unidad de automuestreo de Alliance Waters 2695. El volumen de inyección es  $150 \mu\text{l}$ , y la temperatura del horno de la columna se establece a  $35^{\circ}\text{C}$ .
- 25
- 30
- Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )
- La  $T_g$  se mide mediante DSC usando el TA Instruments DSC Q1000 con las copas de alúmina estándar de TA Instruments de  $50 \mu\text{l}$ . El caudal es 50 ml/min. de nitrógeno, y la muestra se carga a un intervalo de temperatura de 20 a  $25^{\circ}\text{C}$ . La muestra se enfría hasta que alcanza una temperatura de equilibrio de  $-90^{\circ}\text{C}$ , se calienta a una velocidad de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$  hasta aproximadamente  $50^{\circ}$  por encima de la  $T_g$  teórica, se mantiene durante 5 minutos a  $100^{\circ}\text{C}$ , se enfría hasta  $-90^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ , se mantiene durante 5 minutos a  $-90^{\circ}\text{C}$ , y se calienta subsiguientemente a una velocidad de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$  hasta aproximadamente  $50^{\circ}$  por encima de la  $T_g$  teórica.
- 35
- Viscosidad
- 40 La medida de la viscosidad aquí es la viscosidad de Brookfield medida en mPa.s de la muestra diluida (40% en peso de la muestra en un medio portador adecuado).
- Ensayo de extraíbles
- El nivel de cobalto residual en las composiciones de la invención se puede evaluar mezclando la composición con una mezcla líquida de etanol y agua (75%/25% en peso), y eliminando el líquido y midiendo (por cualquier método convencional adecuado) la cantidad de cobalto extraída en el líquido eliminado.
- 45
- Muchas otras realizaciones de variaciones de la invención serán manifiestas para los expertos en la técnica, y tales variaciones se contemplan dentro del alcance amplio de la presente invención.
- En las reivindicaciones aquí se dan otros aspectos de la invención y características preferidas de los mismos.
- 50 Se usan aquí diversas marcas registradas, otras denominaciones y/o abreviaturas para representar algunos ingredientes usados para preparar polímeros y composiciones de la invención. Éstos se identifican más abajo mediante el nombre químico y/o nombre comercial, y opcionalmente su fabricante o proveedor del cual están

comercialmente disponibles. Sin embargo, cuando no se da un nombre químico y/o un proveedor de un material descrito aquí, se puede encontrar fácilmente, por ejemplo, en la bibliografía de referencia bien conocida por los expertos en la técnica: tal como: "McCUTCHEON'S Emulsifiers and Detergents", Rock Road, Glen Rock, N.J. 07452-1700, USA, 1997 y/o Hawley's Condensed Chemical Dictionary (14ª Edición) por Lewis, Richard J., Sr.; John Wiley & Sons.

- 5 "ALMA" representa metacrilato de alilo;
- "Acumer 1510" representa el estabilizante de disolución coloidal hidrófila de poliácido acrílico, comercialmente disponible de Dow con este nombre comercial;
- "i-BMA" representa metacrilato de iso-butilo;
- 10 "n-BMA" representa metacrilato de n-butilo;
- "i-BOMA" representa metacrilato de iso-bornilo;
- "t-BPO" representa peroxoato de terc-butilo;
- "Co-4-PhMeBF" representa (bis 4,4'-dimetilbencildioxima diboro difluoruro) de Co (II), un catalizador para la polimerización mediante transferencia de cadena controlada (CCTP) que tiene la estructura



- 15 y se describe en los Ejemplos 1 a 3 del documento WO 96-13527;

Darocur ITX representa una mezcla de 2-isopropiltioxantona y 4-isopropiltioxantona, comercialmente disponible como un fotoiniciador (PI) de Ciba bajo este nombre comercial

- "DDM" representa n-dodecil mercaptano, un agente de transferencia de cadena (CTA);
- 20 "EMA" representa metacrilato de etilo;
- "Genorad 16" representa un estabilizante comercialmente disponible de Rahn AG con este nombre comercial.
- "GMA" representa metacrilato de glicidilo;
- "HDDA" representa el diluyente reactivo diacrilato de hexanodiol;
- "HPMA" representa metacrilato de 2-hidroxipropilo;
- 25 "Irgacure 379" representa un fotoiniciador (PI) disponible comercialmente como un polvo ligeramente amarillento de Ciba con este nombre comercial;
- "d-LPO" representa peróxido de di-lauroilo;
- "MDEA" representa el (co)iniciador N-metil dietanol amina;
- 30 "PBZ" representa 4-fenilbenzofenona, que está comercialmente disponible como un fotoiniciador (PI) de Rahn AG con el nombre comercial "Genocure PBZ"
- "MAA" representa ácido metacrílico ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ );
- "MMA" representa metacrilato de metilo;
- "TMPTA" representa el diluyente reactivo triacrilato de trimetilolpropano; y
- "TPGDA" representa el diluyente reactivo diacrilato de tripropilenglicol.

35

Figuras

La presente invención se ilustra mediante las Figuras 1 a 10 aquí, que se explican adicionalmente más abajo.

Las Figuras 1 a 5 son fotografías de tarjetas de brillo preparadas como se describe en el Método de Ensayo aquí para mostrar la contracción de diversos revestimientos (incluyendo revestimientos comparativos y aquellos de la presente invención). La tarjeta de brillo tiene un grosor de 12  $\mu$  (micrómetros), y se corta una cruz en la tarjeta. El grado de rizo de la cruz (que se relaciona con el grado de contracción) se puede evaluar visualmente en una escala de 0 a 5, en la que 0 es pobre (rizo elevado = contracción elevada) y 5 es excelente (sin rizo = sin contracción).

La Figura 1 es una fotografía de un revestimiento comparativo (muestra A de ensayo) que consiste solamente en diluyentes reactivos. Se puede observar una gran cantidad de rizo (puntuación = 1).

La Figura 2 es una fotografía de un revestimiento de la invención (muestra B de ensayo) que comprende diluyentes reactivos a los que se ha añadido polímero de CCTP. El rizo es mínimo, es decir, contracción indetectable (puntuación = 5)

La Figura 3 es una fotografía de un revestimiento comparativo (muestra C de ensayo) que comprende diluyentes reactivos a los que se ha añadido polímero de CTA. El rizo es mínimo, es decir, contracción indetectable (puntuación = 5)

La Figura 4 es una fotografía de un revestimiento comparativo (muestra D de ensayo) que comprende un revestimiento a base de disolvente que comprende un polímero de CCTP. El rizo es mínimo, es decir, contracción indetectable (puntuación = 5)

La Figura 5 es una fotografía de un revestimiento comparativo (muestra E de ensayo) que comprende otro revestimiento a base de disolvente que comprende un polímero de CTA. El rizo es mínimo, es decir, contracción indetectable (puntuación = 5)

Las Figuras 6 a 10 son fotografías de tarjetas de brillo preparadas como se describe en el Método de Ensayo aquí para mostrar la eficacia del curado de diversas formulaciones (incluyendo formulaciones comparativas y aquellas de la presente invención) aplicadas como un revestimiento transparente, es decir, sin pigmento añadido. La tarjeta de brillo tiene un grosor de 6  $\mu$  (micrómetros), y la eficacia del curado se mide visualmente puntuando la tarjeta de brillo tras una cantidad dada (200 si no se especifica) de frotamientos dobles con metil etil cetona (MEK) según APP 0217, después de cada pasada de curado a diversas intensidades de radiación dadas en  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . La puntuación se evalúa en una escala de 0 a 5, en la que:

1 representa signo perceptible de daño (eficacia de curado más baja)

2 representa poco signo de daño

3 representa signo muy pequeño de daño

4: representa signo indistinguible de daño

5 representa ningún signo de daño (eficacia de curado más elevada).

La Figura 6 es una fotografía de un revestimiento comparativo (Formulación A) que consiste solamente en diluyentes reactivos. El ensayo de frotamiento doble se realiza limpiando el revestimiento hacia delante y hacia atrás en la dirección perpendicular a la base de la figura. En este caso, debido al brillo elevado, es difícil de distinguir entre el verde claro (puntuación = 4) y el verde más oscuro (puntuación = 5). Los números en el círculo superior (marcado (1)) son la energía de curado ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ). Los números en el círculo inferior (marcado (2)) son la cantidad de frotamientos dobles.

En las Figuras 7 a 10, las tarjetas de brillo se curan diferentemente en tiras. El curado se lleva a cabo depositando la tarjeta de brillo con el revestimiento aplicado en un banco de rodillo, que entonces se irradia con UV. La línea superior de números en la fotografía es la energía de curado ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ), y la línea inferior es el número de frotamientos con MEK, en el que cada ensayo se representa mediante números y flechas del mismo color.

La Figura 7 es una fotografía de un revestimiento de la invención (Formulación B) que comprende diluyentes reactivos a los que se ha añadido polímero de CCTP. Las figuras en los círculos son la cantidad de frotamientos dobles con MEK para cada ensayo. El número de frotamientos también será debajo de las flechas que representan la puntuación (en la escala de 1 a 5 determinada visualmente anterior) de cada tira

La Figura 8 es una fotografía de un revestimiento comparativo (Formulación C) que comprende diluyentes reactivos a los que se ha añadido un polímero de CTA. En comparación con la Figura 7, se puede observar que este revestimiento no alcanza el mismo grado de eficacia de curado como la Formulación B

La Figura 9 es una fotografía de un revestimiento comparativo (Formulación D) que comprende un polímero de

CCTP en disolvente. El revestimiento no se cura. Sin desear estar atados por ningún mecanismo, se cree que eventualmente los dobles enlaces terminales del polímero de CCTP pueden reaccionar parcialmente, pero la densidad de red es extremadamente baja.

- 5 La Figura 10 es una fotografía de un revestimiento comparativo (Formulación E) que comprende un polímero de CTA en disolvente. El revestimiento no se cura.

### Ejemplos

La presente invención se describirá ahora con detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes, que son solamente a título ilustrativo.

#### Ejemplo 1

- 10 (Homopolímero acrílico obtenido con catalizador de Co)

Un homopolímero acrílico se preparó mediante polimerización en suspensión usando un agente de transferencia de cadena catalítico. La polimerización se realizó en una vasija de reacción de 3 bocas de vidrio con una pantalla de acero inoxidable y un agitador y una entrada de nitrógeno. Se añadieron estabilizantes [sulfato de sodio (2,4 g) y "Acumer 1510" (9,6 g)] al matraz de reacción que contiene 1.105 g de agua destilada. Se añadió una mezcla monomérica que contiene i-BMA (480 g) a un tanque de alimentación agitado que contiene t-BPO (3,6 g) y catalizador de Co-4-PhMeBF (0,036 g). La mezcla del tanque de alimentación se transfirió entonces a la vasija de reacción y se calentó lentamente en nitrógeno hasta 75°C. Esta temperatura se mantuvo durante 4 horas. Después de comprobar que las perlas de polímero resultantes que se formaron estaban duras, los contenidos del matraz de reacción se calentaron subsiguientemente hasta 85°C y se dejaron a esta temperatura durante otra hora. Los contenidos del reactor se enfriaron entonces, se filtraron, se lavaron y se dejaron secar a 30 a 35°C hasta que la cantidad de componentes volátiles en el polímero así obtenido fue menor que 1% en peso. El polímero se caracteriza en la Tabla 1 más abajo.

Comp A

(ejemplo comparativo – homopolímero acrílico obtenido con DDM)

- 25 Se obtuvo un polímero acrílico mediante polimerización en suspensión en condiciones análogas a las descritas en el Ejemplo 1 anterior, excepto que la mezcla monomérica contenía i-BMA (480 g) a la que se añadió t-BPO (4,8 g) y DDM (19,2 g) para obtener como producto un polímero que se caracteriza en la Tabla 1 más abajo.

#### Ejemplo 2

(copolímero acrílico obtenido mediante CCTP con catalizador de Co)

- 30 Un polímero acrílico se obtuvo mediante polimerización en suspensión en condiciones análogas a las descritas en el Ejemplo 1 anterior, excepto que la mezcla monomérica contenía n-BMA (252 g), MMA (216 g) y MAA (12 g) a la que se añadieron t-BPO (3,6 g) y Co-4-PhMeBF (0,022 g) para obtener como producto un polímero que se caracteriza en la Tabla 1 más abajo.

Comp B

- 35 (ejemplo comparativo – copolímero acrílico obtenido con DDM)

En el mismo montaje y en condiciones comparables como se mencionan en el Ej 1, se obtuvo un polímero final aplicando una mezcla monomérica que contiene n-BMA (252), MMA (216) y MAA (12 g) a la que se añadieron d-LPO (9,6 g) y DDM (21,6 g) para obtener como producto un polímero que se caracteriza en la Tabla 1 más abajo.

Resultados

- 40 Los polímeros obtenidos como se describe anteriormente se caracterizan en la Tabla 1, en la que

Volat. representa la cantidad de componentes volátiles en el polímero final como un porcentaje de la cantidad total de polímero;

PS representa el diámetro medio del tamaño de partículas de las partículas de polímero según se mide convencionalmente mediante cualquier técnica adecuada (tal como dispersión de la luz);

- 45  $T_g$  representa temperatura vítrea determinada mediante DSC y medida en °C;

BV. representa una viscosidad de Brookfield medida en mPa.s del polímero diluido (40% en peso del polímero disuelto en HDDA); y

$M_w$  representa el peso molecular medio ponderal, en daltons, determinado mediante GPC.

Tabla 1 – Caracterización de polímeros (Ej 1 y 2 y Comp A y B)

Ejemplo	Monómeros (% en peso de monómeros totales)	Volat. (%)	PS ( $\mu\text{m}$ )	T <sub>g</sub> (°C)	BV. (mPa.s)	M <sub>w</sub> (daltons)
Ej. 1	i-BMA(100)	0,51	818	33	770	15,600
Ej. 2	n-BMA(52,2)/MMA(45)/MA(2,5)	0,37	598	36	440	8,500
Comp. A	i-BMA(100)	0,33	373	36	NM	9,400
Comp. B	n-BMA(52,5)/MMA(45)/MA(2,5)	0,57	879	35	NM	9,100

En la Tabla 1, los porcentajes (por ejemplo de monómeros) no suman necesariamente 100 debido al redondeo. NM representa no medido.

- 5 Todos los polímeros se formularon en tintas, se curaron mediante UV y se ensayaron como se presenta en las Tablas 2 y 3 a continuación.

Tabla 2 – (formulaciones de tinta)

	Ejemplos			
	Ej. 3	Ej. 4	Comp. C	Comp. D
Base de molturación				
E-10-20T (acrílico epoxídico)	24,1	24,1	24,1	24,1
Polímero acrílico				
	13,8 (Ej. 1)	13,8 (Ej. 2)	13,8 (Comp. A)	13,8 (Comp. B)
Irgalite blue GLO (pigmento)	13,8	13,8	13,8	13,8
HDDA (diluyente reactivo)	12,3	12,3	12,3	12,3
Genorad 16 (Inhibidor)	1,0	-	1,0	-
Dilución				
Pasta de base de molturación	53,6	64,0	58,5	64,0
TMPTA (diluyente reactivo)	24,3	29,0	26,5	29,0
TPGDA (diluyente reactivo)	16,7	19,9	18,2	19,9
MDEA (co-iniciador)	2,0	2,4	2,2	2,4
Irgacure 379 (PI)	2,2	2,6	2,4	2,6
Darocur ITX (PI)	2,2	2,6	2,4	2,6
PBZ (PI)	2,3	2,8	2,6	2,8
Genord 16 (inhibidor)	1,0	2,0	1,0	2,0
Total	105,3	125,3	114,9	125,3

- 10 Las tintas preparadas anteriormente (ejemplos 3 a 4) se ensayaron en los métodos de ensayo convencionales y/o como se describe aquí, y los resultados se dan a continuación.

# ES 2 582 798 T3

Tabla 3 – (resultados de los ensayos de tinta)

Ejemplos

(Puntuación: 0 = pobre; 5 = excelente)

	Ej. 3	Ej. 4	Comp. C	Comp. D
Pasadas del molino de 3 rodillos para alcanzar el tamaño de partículas	6	7	6	9
Viscosidad (mPas)				
Inicial	2060	1530	2190	1940
1 semana	2160	estable	5800	>>2000
Transparencia (Tarjeta de transparencia, 12 µm)	4-5	5	5	5
Granos, (PET, 12 µm)	4-5	4-5	4-5	4-5
Frotamiento Satra (tarjeta de transparencia Leneta, 12 µm)				
4000 Seco	4-5	4	4	4-5
4000 aceite de oliva	4	4-5	4	4-5
Dureza (König 24 µm) (curado a 1200 mJ)	70	99	71	91
Contracción 12 µm	5	5	5	5
200 frotamientos dobles con MEK (tarjeta de brillo, 12 µm) (curado a 600mJ/cm <sup>2</sup> )				
	3-4	5	2	1
Brillo (tarjeta de brillo, 12 µm)				
a 20°	66	80	65	73
a 60°	94	94	93	94
Resistencia química (tarjeta de brillo, 12 µm)				
Disolución al 1% de NaOH (1 h)	4-5	4-5	4-5	4-5
Muscle citron (1h)	4-5	4-5	4-5	4-5
Ejemplos				
	Ej. 3	Ej. 4	Comp. C	Comp. D
(Puntuación: 0 = pobre; 5 = excelente)				
Adhesión, 12 µm (% de elevación) OPP Coex, MB400				
Scotch	0	20	0	50
Sello	20	5	0	0
Scapa	75	100	75	100
OPP XL-210				
Scotch	0	0	0	0
Sello	0	0	0	0
Scapa	25	40	60	60

## ES 2 582 798 T3

PET, Melinex S				
Scotch	100	100	100	100
Sello	60	5	70	5
Scapa	100	50	100	100
PE, ex oerlemans				
Scotch	0	5	0	25
Sello	0	5	0	0
Scapa	60	75	60	100
PVC, ex Fasson				
Scotch	0	0	0	0
Sello	0	0	0	0
Scapa	0	0	0	10
Velocidad de curado (tarjeta de brillo, 12 $\mu\text{m}$ )				
100 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	11	20	14	25
200 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	30	50	20	50
300 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	47	90	35	80
Velocidad de curado (tarjeta de brillo, 12 $\mu\text{m}$ ) (continuación)				
400 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	60	160	35	110
500 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	90	200	47	140
600 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	100	200 (5)	60	170
700 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	110	-	67	200 (2)
800 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	150	-	70	NM?
900 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	200 (3-4)	-	85(0)	NM?

También se prepararon revestimientos, y se ensayaron para mostrar la diferencia sorprendente entre un polímero de CCTP curado por radiación preparado como un sólido al 100% y un polímero de CCTP en un disolvente.

Comp B = CCTP en una formulación de UV al 100%

- 5 Comp C = CCTP en una formulación de UV a base de disolvente.

Los acrílicos sólidos que se han usado son: DJ-1156C (acrílico de CCTP sólido) y DJ-1157C (acrílico de CTA sólido).

Velocidad de curado:

- 10 La reactividad de la formulación A (monómeros solamente) es la mejor debido a la gran cantidad de grupos reactivos.

La reactividad de la formulación B (monómeros con DJ-1156C) es más lenta que la formulación A debido a una menor cantidad de grupos funcionales.

La reactividad de la formulación B es más rápida que la formulación C (monómeros con DJ-1157C).

- 15 El acrílico sólido de la formulación C no tiene un grupo reactivo, y por lo tanto la reactividad es menor que la formulación B.

La formulación D y E no contiene monómeros, y por tanto la reactividad es muy pobre.

Adhesión:

Los resultados muestran que la presencia de un acrílico sólido mejora la adhesión, y que la formulación B muestra mejor adhesión que la formulación C debido a los grupos reactivos del acrílico sólido.

5 Las formulaciones D y E (acrílico sólido con MEK) muestran mejor adhesión que las formulaciones con monómero en OPP y PE.

Sin desear estar atados por ningún mecanismo, el solicitante cree que, puesto que los revestimientos de las formulaciones A, B y C se contraen hasta un grado mayor que los revestimientos de las formulaciones D y E, los revestimientos A, B y C tienen una adhesión más pobre al sustrato que los revestimientos D y E.

Contracción:

10 Los acrílicos sólidos tienen un efecto positivo sobre la contracción debido a las características de espaciamiento. La formulación A muestra una gran cantidad de contracción, mientras que las formulaciones con acrílicos sólidos no dan contracción.

Resistencia a álcalis:

15 La formulación A muestra una mala resistencia a álcalis/frotamiento satra debido a la ausencia de un acrílico sólido que proporcionaría las propiedades del revestimiento.

Las formulaciones B y C muestran buena resistencia a álcalis/frotamiento satra.

Las formulaciones D y E muestran una resistencia a álcalis pobre debido a que no hubo curado y por lo tanto las propiedades no se satisficieron.

Brillo:

20 Las formulaciones B y C muestran mayor brillo que las formulaciones A, D y E. Todavía por el momento no se puede encontrar ninguna explicación.

Dureza:

Las formulaciones sin disolvente muestran más dureza, debido probablemente a la mayor densidad de reticulación.

La formulación B muestra más dureza que la formulación C, debido a una mayor densidad de reticulación.

25 Frotamiento satra:

Las formulaciones D y E muestran un frotamiento satra pobre debido a que no hubo curado y por lo tanto las propiedades no se satisficieron.

30 La formulación A mostró el mejor frotamiento satra debido a una densidad de reticulación elevada. Las formulaciones B y C muestran también un buen frotamiento satra, pero en cierto modo menor que la formulación A debido a la menor densidad de reticulación.

Conclusiones:

Sin desear estar atados por ningún mecanismo, los solicitantes creen que los resultados muestran que:

La reactividad de un polímero de CCTP es mejor que un polímero de CTA.

Las formulaciones con acrílicos sólidos mejoran la adhesión.

35 La adhesión de un polímero de CCTP es mejor que un polímero de CTA.

Los acrílicos sólidos tienen un efecto positivo sobre la contracción, resistencia a álcalis, brillo, e incrementan la dureza de un sistema.

Un polímero de CCTP produce un revestimiento más duro que un polímero de CTA.

Método	Versión nº	Descripción
GAP0020	001	Medidas de viscosidad Brookfield DV-1
APP 0217	001	Resistencia química GA (A: Resistencia química al frotamiento: 200 frotamiento dobles, MEK, 12 µ, tarjeta de brillo, frotamiento de tejido)

## ES 2 582 798 T3

APP 0232	001	Brillo (medidas de Byk Gardner tri-gloss) (12 $\mu$ , tarjeta de brillo)
APP-0233	010	Dureza König (vidrio, 24 $\mu$ y 50 $\mu$ a 600 y 1200 mJ/cm <sup>2</sup> )
APP 0236	001	Adhesión (ensayo de cinta) GA
APP 0251	000	Estabilidad durante el almacenamiento GA (RT/52°C)
APP 0461	000	Resistencia al frotamiento Satra (tarjeta de transparencia Leneta)
		Aspecto de la película (granos, defectos de la película, coloración, etc.) Evaluación visual Eficacia del curado (200 frotamientos dobles con MEK según APP 0217, después de cada pasada (cierta intensidad en mJ/cm <sup>2</sup> , 6 $\mu$ , tarjeta de brillo)
		Contracción (tarjeta de brillo, 12 $\mu$ , rizado de la tarjeta cuando se corta una cruz en la tarjeta)
APP 0465	000	Resistencia a NaOH y a Mr. Muscle

Formulación		A	B	C	D	E
	Basado en una formulación de tinta estándar de UV)	Solamente diluyentes reactivos	polímero de CCTP +RD	polímero de CTA + RD	polímero de CCTP + disolvente	polímero de CTA + disolvente
E-10-20T		-	-	-	-	-
DJ-1156C		-	40	-	40	-
DJ-1157C		-	-	40	-	40
	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Polímeros totales + pigmento	40	0	40	40	40	40
HDDA	9,9	9,9	9,9	9,9	-	-
TMPTA	23,4	23,4	23,4	23,4	-	-
TPGDA	16,1	16,1	16,1	16,1	-	-
	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Diluyentes reactivos totales	49,4	49,4	49,4	49,4	0	0
MEK	-	-	-	-	49,4	49,4
MDEA	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Irgacure 379	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Darocur ITX	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Genocure PBZ	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Genorad 16	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Totales	100	60	100	100	100	100

ES 2 582 798 T3

Formulación	A	B	C	D	E
	Solamente diluyentes reactivos	polímero de CCTP +RD	polímero de CTA + RD	polímero de CCTP + disolvente	polímero de CTA + disolvente
Frotamiento Satra (tarjeta de transparencia Leneta, 12 µm)					
4000 Dry	5	4	4	2	2
4000 aceite de olival	4-5	4-5	4-5	3	3
Dureza (König 24 µm)					
Curado a 1200 mJ	91	94	83	95	78
Contracción, 12 µm					
	3	5	5	5	5
Brillo (tarjeta de brillo, 12 µm)					
20°	79	85	85	62	63
60°	96	92	92	88	89
Resistencia de álcalis (tarjeta de brillo, 12 µm)					
Disolución al 1% de NaOH (1 h)	2	5	5	1	1
Muscle citron (1 h)	1	5	5	1	1

Formulación		A	B	C	D	E
		Solamente diluyentes reactivos	polímero de CCTP +RD	polímero de CTA + RD	polímero de CCTP + disolvente	polímero de CTA + disolvente
Adhesión, 12 µm (% de elevación)						
OPP Coex, MB400	Scotch	100	100	100	0	0
	Sello	60	0	75	5	5
	Scapa	100	50	100	5	5
OPP XL-210	Scotch	100	50	100	0	0
	Sello	100	0	10	5	5
	Scapa	100	50	100	5	5
PET, Melinex S	Scotch	100	100	100	100	100
	Sello	100	100	100	100	100
	Scapa	100	100	100	100	100

ES 2 582 798 T3

PE, ex oerlemans	scotch	100	0	0	0	0
	Sello	40	5	5	5	5
	Scapa	100	10	15	5	5
PVC, ex Fasson	Scotch	0	0	0	5	5
	Sello	0	0	0	5	5
	Scapa	0	5	25	5	5

Formulación	A	B	C	D	E
	Solamente diluyentes reactivos	polímero de CCTP +RD	polímero de CTA + RD	polímero de CCTP + disolvente	polímero de CTA + disolvente
Velocidad de curado (tarjeta de brillo, 12 µm)					
100 mJ/cm <sup>2</sup>	200(4-5)	15	20	3	4
200 mJ/cm <sup>2</sup>	200(5)	36	25	6	4
300 mJ/cm <sup>2</sup>		60	40	6	4
400 mJ/cm <sup>2</sup>		90	50	6	4
500 mJ/cm <sup>2</sup>		110	60	6	4
600 mJ/cm <sup>2</sup>		200(1)	90	6	4
700 mJ/cm <sup>2</sup>		200(4-5)	90	6	4
800 mJ/cm <sup>2</sup>		200(4-5)	100	6	4
900 mJ/cm <sup>2</sup>		200(4-5)	120	6	4
1000 mJ/cm <sup>2</sup>		200(4-5)	110	6	4
1100 mJ/cm <sup>2</sup>		200(5)	120	6	4

## REIVINDICACIONES

1. Una composición sustancialmente sólida, libre de disolventes, curable por radiación, que comprende

a) opcionalmente de 0,1% a 99,9% en peso de un colorante; y

5 b) de 0,1% a 99,9% en peso de polímero curable por radiación obtenido de al menos un monómero que forma una monofuncionalización terminal de fórmula I:



en la que

n es 0 o 1,

X<sup>1</sup> es oxi o -NR<sup>5</sup>- (en el que R<sup>5</sup> representa H u organo opcionalmente sustituido),

10 R<sup>1</sup> representa independientemente hidrocarbo de C<sub>1-10</sub> opcionalmente sustituido, hidroxilo, hidrocarboxi de C<sub>2-10</sub> opcionalmente sustituido que comprende un resto anular, y/o carboxi; y

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan cada uno independientemente H, un sustituyente opcional y/o grupos organo opcionalmente sustituidos, y cuando n es 0, R<sup>3</sup> también puede representar oxi o -NR<sup>5</sup>-; y

15 c) de 0,1% a 90% en peso de un diluyente reactivo curable por radiación con un peso molecular medio ponderal (M<sub>w</sub>) de al menos 100 daltons; y

d) opcionalmente de 0,01 a 10% en peso de al menos un fotoiniciador; y en el que el polímero curable por radiación (b)

20 i) se obtiene mediante polimerización de transferencia de cadena catalítica en un procedimiento de polimerización en suspensión que usa un catalizador de cobalto como agente de transferencia de cadena;

ii) es sólido en condiciones estándar; y

iii) es monofuncional terminal que comprende un resto insaturado activado terminalmente localizado (tal como de Fórmula 1 aquí)

en la que la composición tiene al menos una de las propiedades (A) a (F):

25 A) está sustancialmente libre de compuestos orgánicos volátiles (VOCs);

B) tiene una concentración residual de iniciador (tal como peróxido) menor que 0,025 g por g de polímero;

C) comprende un polímero que tiene una insaturación etilénica total (por ejemplo de resto o restos de Fórmula 1, tales como C=C y/o (met)acrilato) mayor que 0,1 miliequivalentes de C=C por g de polímero;

D) está sustancialmente libre de especies que comprenden azufre;

30 E) está sustancialmente libre de especies de cobalto (II); y/o

F) tiene un peso molecular medio ponderal (M<sub>w</sub>) menor que 25 kDa.

2. Una composición según la reivindicación 1, que es una tinta y que comprende además opcionalmente un colorante.

35 3. Una composición según la reivindicación 1 o 2, que es una tinta de impresión, pasta de pigmento y/o vehículo de dilución.

4. Un método para preparar una composición, que comprende las etapas de:

I) mezclar

a) opcionalmente de 0,1% a 99,9% en peso de un colorante; con

40 b) de 0,1% a 99,9% en peso de polímero curable por radiación obtenido de al menos un monómero que forma una monofuncionalización terminal de fórmula I:



en la que

n es 0 o 1,

X<sup>1</sup> es oxi o -NR<sup>5</sup>- (en el que R<sup>5</sup> representa H u organo opcionalmente sustituido),

R<sup>1</sup> representa independientemente hidrocarbo de C<sub>1-10</sub> opcionalmente sustituido, hidroxilo, hidrocarboxi de C<sub>2-10</sub> opcionalmente sustituido que comprende un resto anular, y/o carboxi; y

5 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan cada uno independientemente H, un sustituyente opcional y/o grupos organo opcionalmente sustituidos, y cuando n es 0, R<sup>3</sup> también puede representar oxi o -NR<sup>5</sup>-; y

en el que el polímero curable por radiación (b)

10 i) se obtiene mediante polimerización de transferencia de cadena catalítica en un procedimiento de polimerización en suspensión que usa un catalizador de cobalto como agente de transferencia de cadena;

ii) es sólido en condiciones estándar; y

iii) es monofuncional terminal que comprende un resto insaturado activado terminalmente localizado

15 c) de 0,1% a 90% en peso de un diluyente reactivo curable por radiación con un peso molecular medio ponderal (Mw) de al menos 100 daltons;

d) opcionalmente de 0,01 a 10% en peso de al menos un fotoiniciador; y

formar una mezcla en la que la que la composición tiene al menos una de las propiedades (A) a (E):

A) está sustancialmente libre de compuestos orgánicos volátiles (VOCs);

B) tiene una concentración residual de iniciador (tal como peróxido) menor que 0,025 g por g de polímero;

20 C) comprende un polímero que tiene una insaturación etilénica total (por ejemplo de resto o restos de Fórmula 1, tales como C=C y/o (met)acrilato) mayor que 0,1 miliequivalentes de C=C por g de polímero;

D) está sustancialmente libre de especies que comprenden azufre; y/o

E) está sustancialmente libre de especies de cobalto (II).

25 5. Una composición obtenida y/u obtenible mediante un método según la reivindicación 4.

6. Un método para usar la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 5, comprendiendo el método las etapas de: revestir un sustrato con la composición; e irradiar dicho sustrato con radiación actínica y/o con un haz de electrones para formar un revestimiento curado sobre aquel.

30 7. Un método para usar la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 5, comprendiendo el método las etapas de: revestir un sustrato con la composición; e irradiar dicho sustrato con luz ultravioleta.

8. Un método según la reivindicación 6 o 7, que es un método de impresión, y en el que el polímero y/o revestimiento es una tinta y/o componente de la misma, y en el que el método forma una imagen curada sobre el sustrato.

35 9. Un sustrato revestido con una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 y/u obtenido mediante un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8.

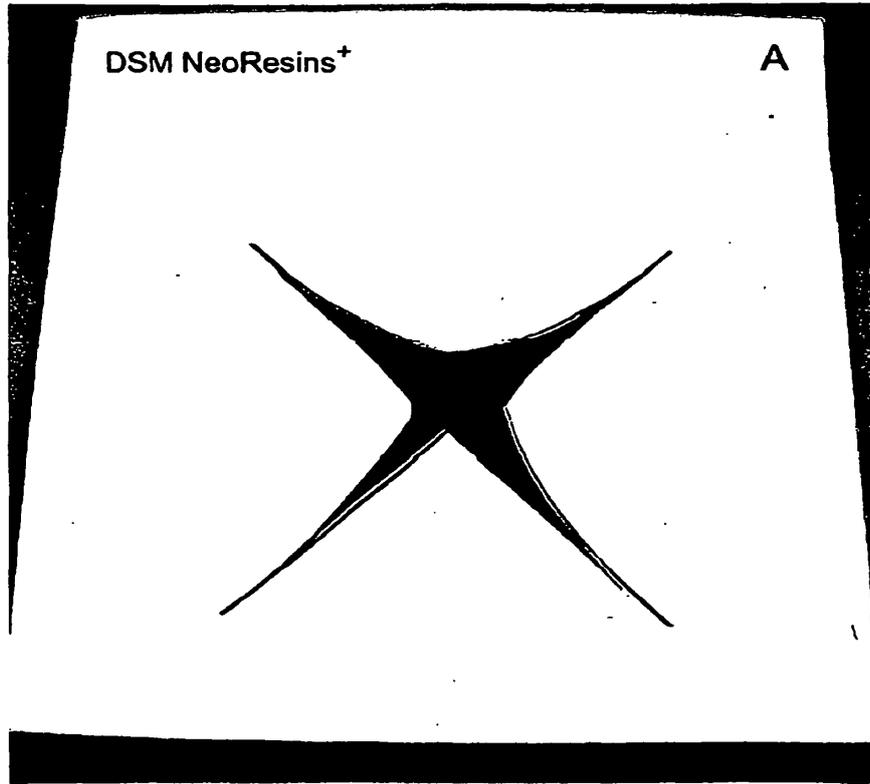


FIG. 1

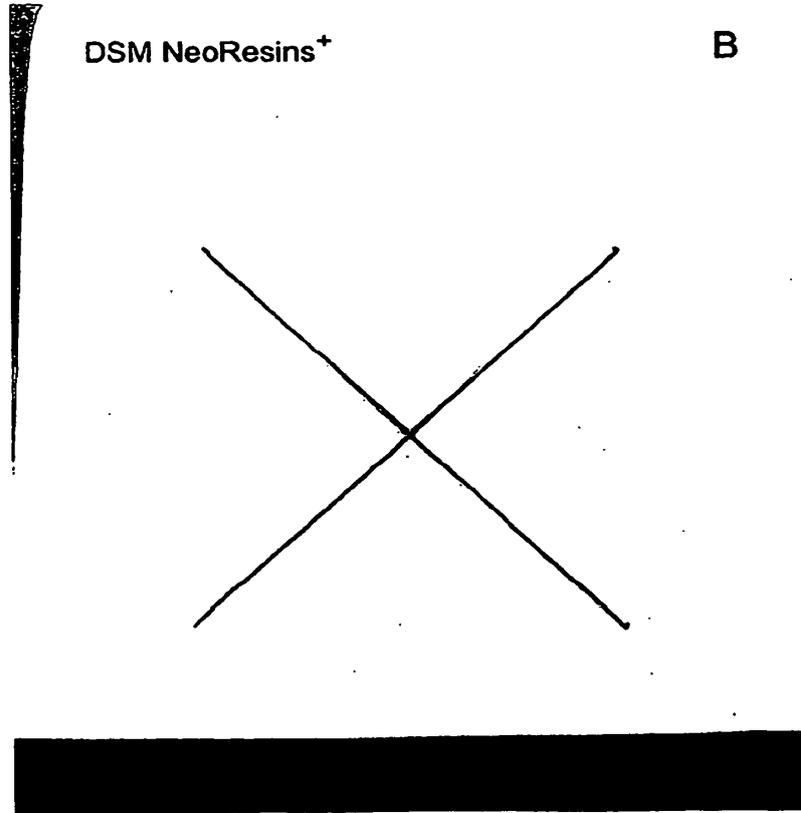
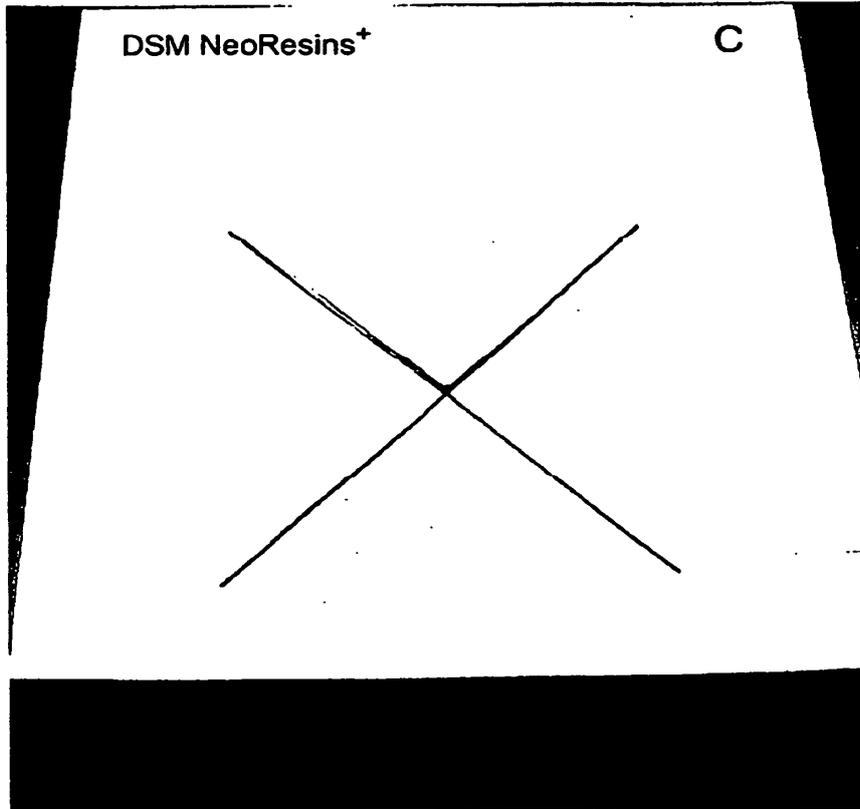


FIG. 2



**FIG. 3**

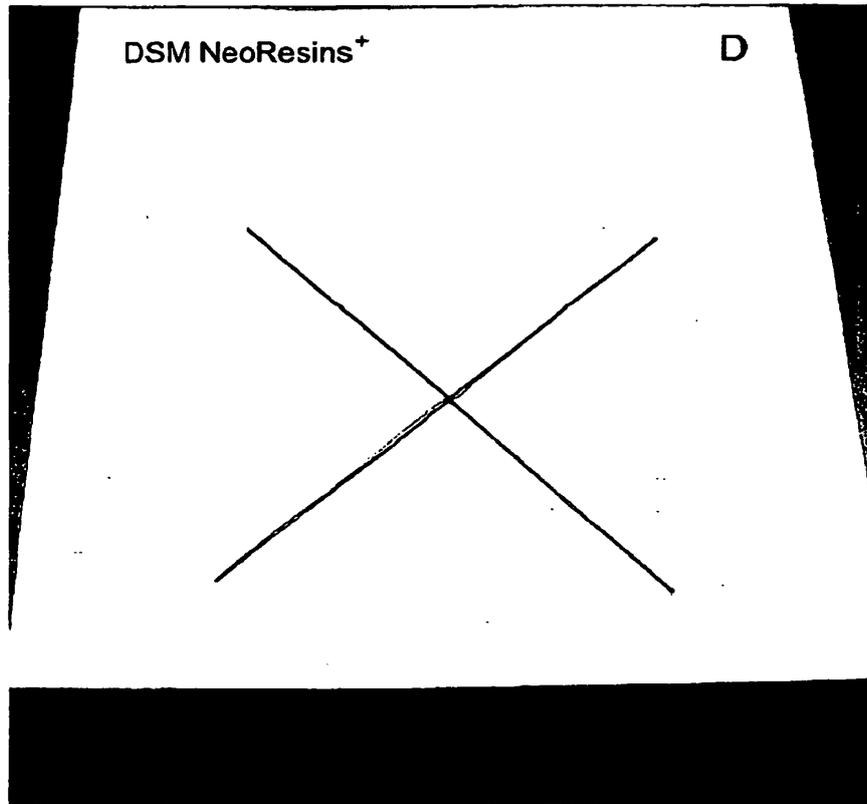
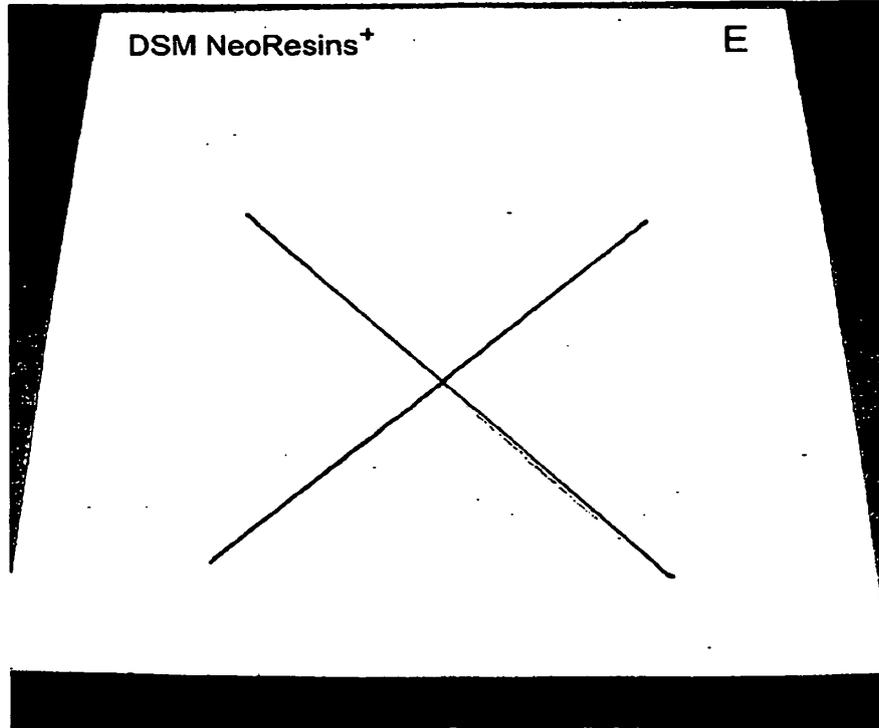


FIG. 4



**FIG. 5**

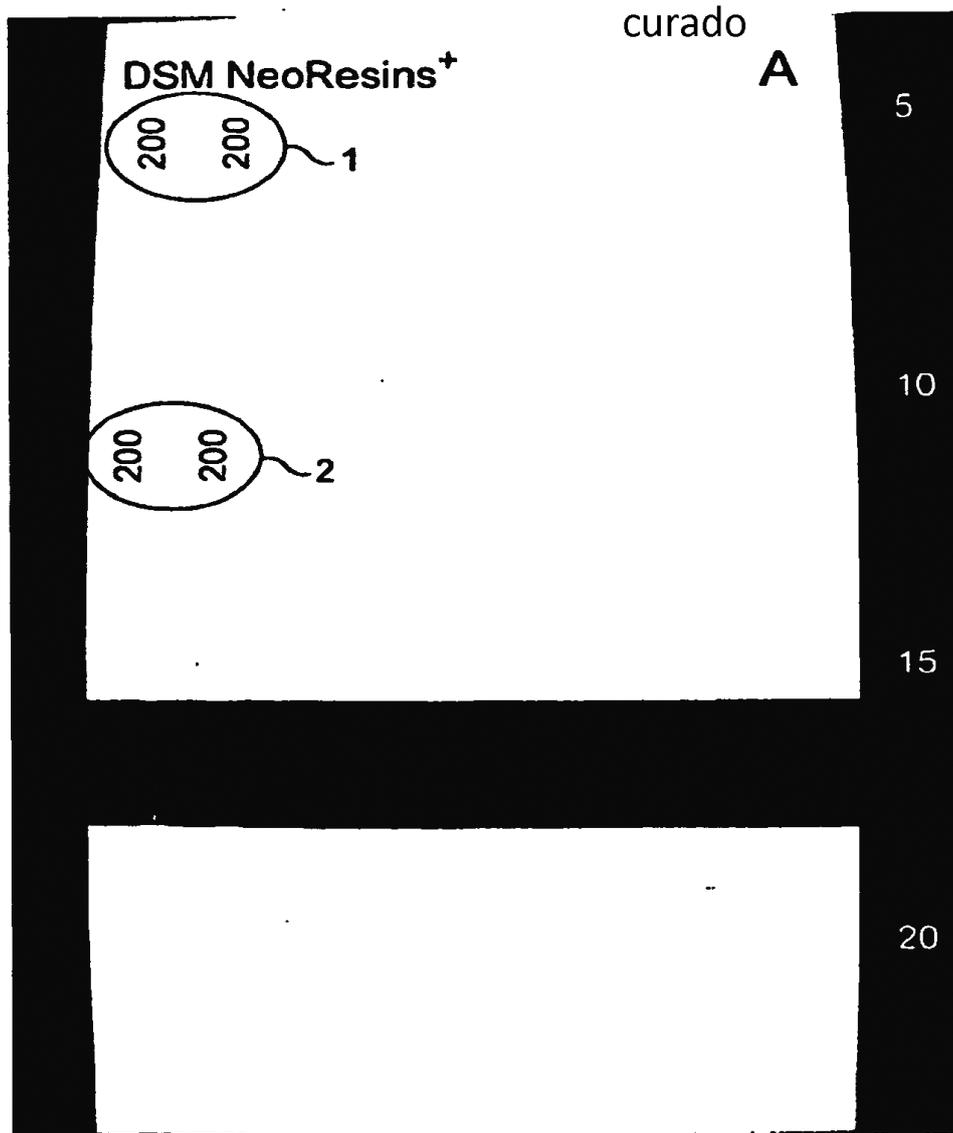


FIG. 6

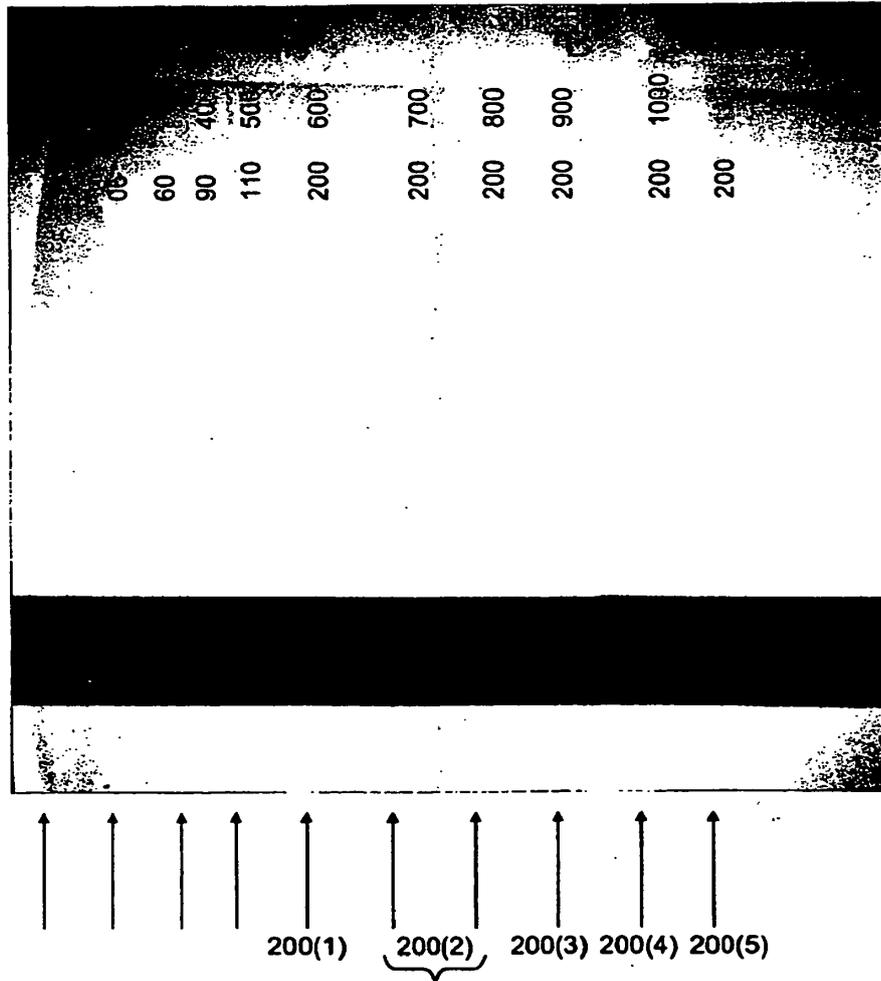


FIG. 7

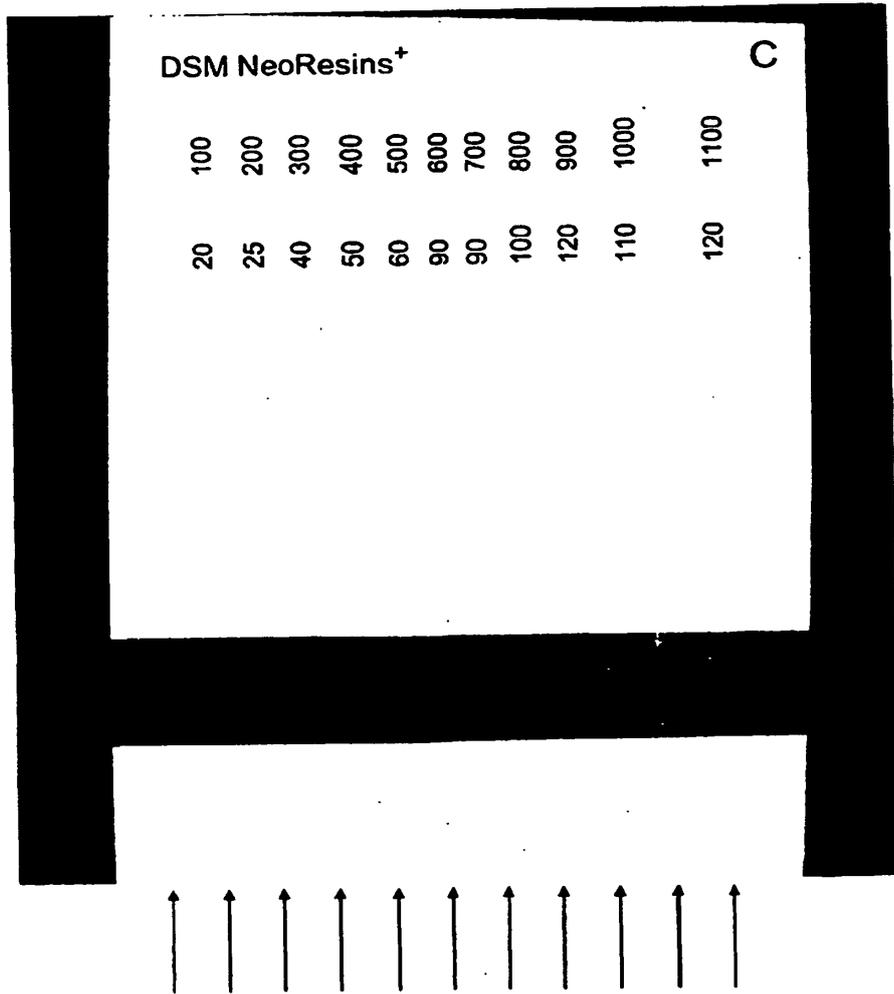


FIG. 8

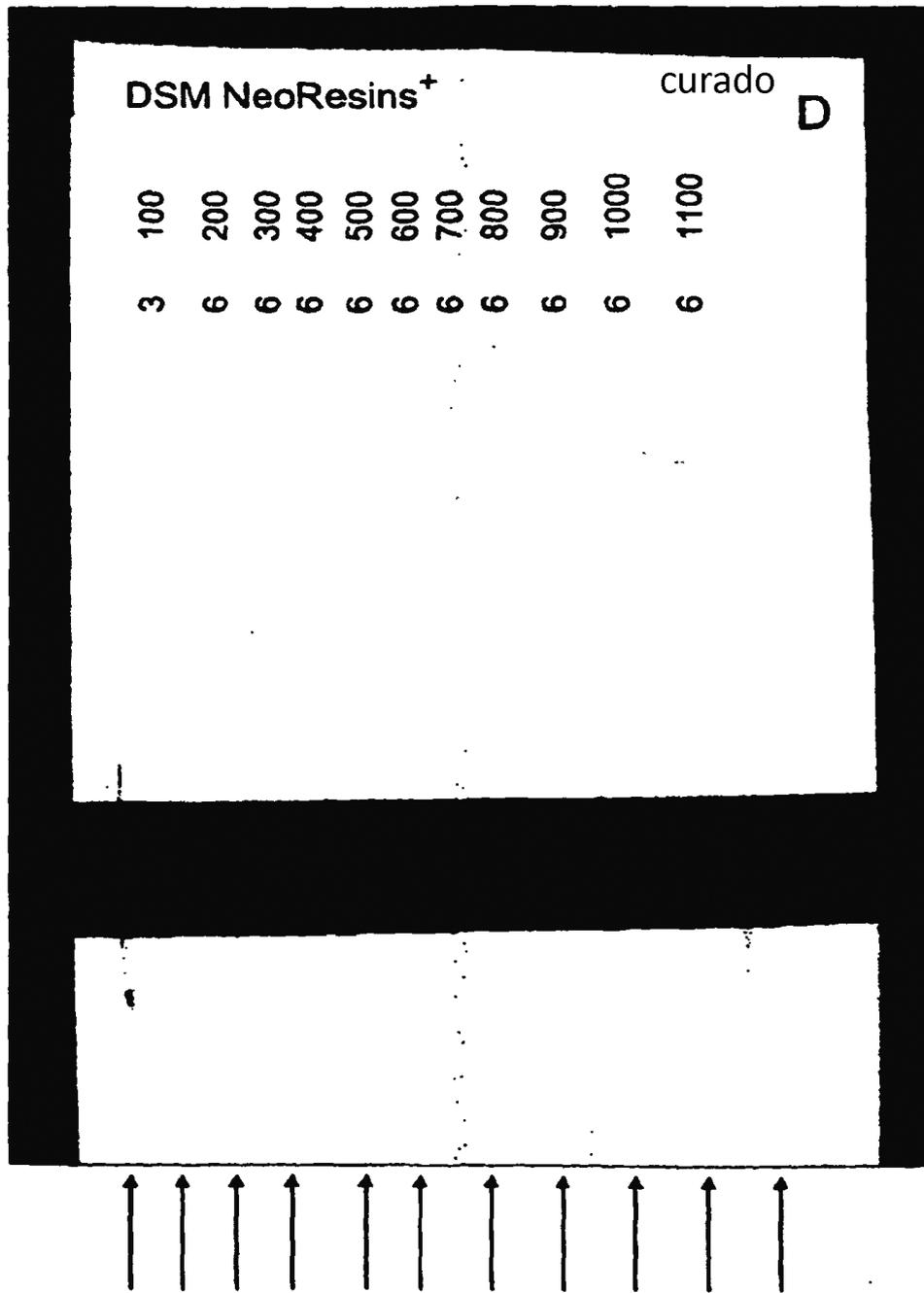


FIG. 9

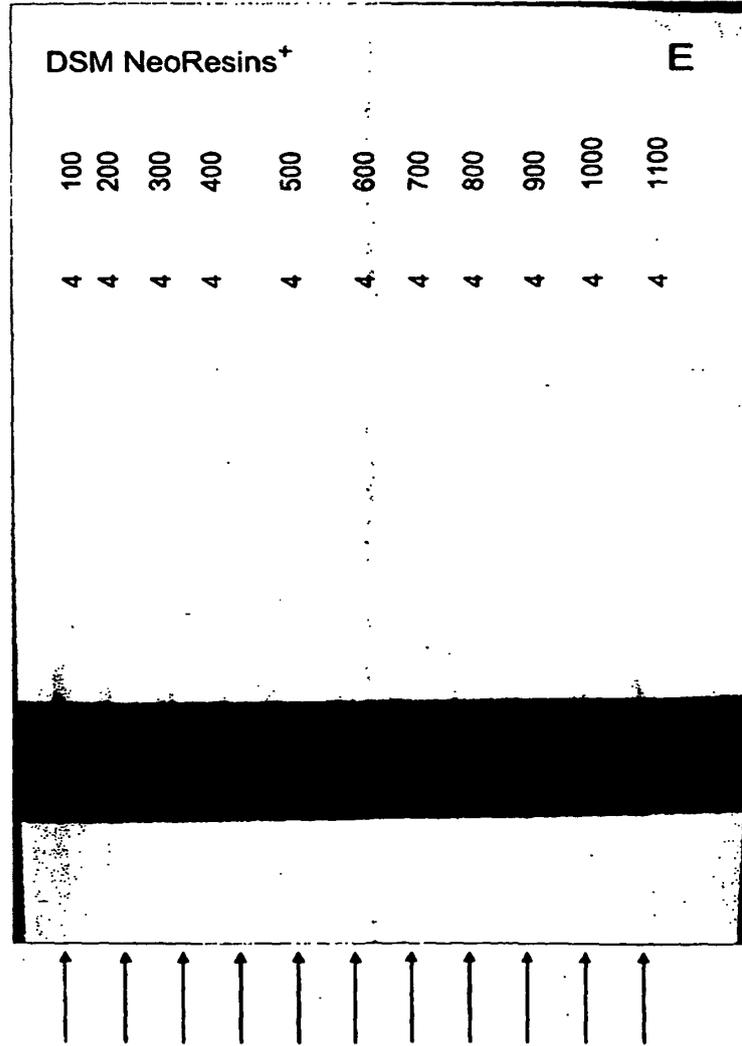


FIG. 10