

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 128**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/101** (2014.01)

**C09D 11/322** (2014.01)

**C09D 11/38** (2014.01)

**B41M 5/00** (2006.01)

**B41M 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2012 E 14186354 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2826824**

54 Título: **Tintas de inyección curables por radiación y métodos de impresión por inyección de tinta industriales**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.12.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DE MONDT, ROEL y  
THIJS, IVO**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

ES 2 594 128 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

Tintas de inyección curables por radiación y métodos de impresión por inyección de tinta industriales.

## 5 Campo de la invención

La presente invención hace referencia a tintas de inyección curables por radiación y a métodos industriales para su impresión por inyección de tinta sobre materiales de envasado para alimentos y compuestos y líquidos farmacéuticos.

## 10 Antecedentes de la invención

Los sistemas de impresión por inyección de tinta a escala industrial están sometidos a una demanda constante de velocidades de impresión más elevadas combinadas con una gran calidad de imagen. Los nuevos cabezales de impresión, diseñados para velocidades de impresión cada vez mayores, sólo funcionan con tintas de inyección de muy baja viscosidad. Se han descrito monómeros adecuados para obtener tales tintas de inyección de muy baja viscosidad en, por ejemplo, el documento EP 997508 A (AGFA), que da a conocer monómeros curables por radiación que contienen grupos funcionales viniléter y acrilato.

20 Cada vez es más frecuente la sustitución de sistemas de impresión de tipo offset y flexográfica para aplicaciones de envasado por sistemas de inyección de tinta a escala industrial debido a su flexibilidad de uso, p. ej., para la impresión de datos variables, y debido a su fiabilidad mejorada, lo que permite incorporarlas a cadenas de fabricación. Las tintas de inyección curables por radiación son particularmente preferidas ya que pueden imprimirse imágenes de gran calidad sobre receptores de tinta no absorbentes, tales como p. ej. sustratos basados en poliolefinas como las películas de polietileno o de polipropileno, los cuales se emplean con frecuencia como material de envasado. Aunque es posible obtener una gran calidad de imagen, las tintas de inyección curables por radiación a menudo presentan problemas de adhesión a estos sustratos basados en poliolefinas.

30 La adhesión puede verse influida por la modificación de la composición de la tinta, p. ej., al usarse disolventes orgánicos, compuestos polimerizables, etc. específicos. El documento US 6814791 (DOMINO PRINTING SCIENCES) divulga métodos de impresión por inyección de tinta para imprimir sobre sustratos de polipropileno o de polietileno con una tinta de inyección que comprende acetato de metilo. La utilización de un disolvente bien elegido puede tener como resultado una hinchazón o disolución parcial de la superficie del receptor de tinta, lo cual da lugar a una mejor adhesión. Sin embargo, también puede causar problemas de obturación de boquillas en el cabezal de impresión debido a la evaporación del disolvente orgánico. Para la hinchazón o disolución parcial del sustrato también pueden emplearse monómeros en lugar de disolventes orgánicos. Por ejemplo, el documento EP 2195396 A (SUN CHEMICAL) da a conocer que el acrilato de tetrahidrofurfurilo, el diacrilato de 1,6-hexanodiol y la N-vinilcaprolactama son adecuados para provocar la hinchazón de un sustrato de PVC.

40 Asimismo, se han asociado problemas de adhesión a la contracción de una capa de tinta después de curación por radiación. En este aspecto, las tintas catiónicas que incluyen oxetanos, epóxidos y compuestos de viniléter han sido consideradas superiores en comparación con las tintas polimerizables por radicales libres. En el documento EP-A 1 705 229 A (FUJI) se divulgan tintas de inyección catiónicamente polimerizables con una buena adhesión y estabilidad en el almacenamiento. En las tintas de inyección curables por radicales libres, se cree que la presencia de grandes cantidades de compuestos polimerizables monofuncionales favorece la adhesión. Tanto el documento EP 1668084 A (SUN CHEMICALS) como el documento US 7104642 (KONICA) versan sobre la adhesión y dan a conocer tintas de inyección curables por radiación que comprenden monómeros monofuncionales en cantidades iguales o superiores a un 65% en masa.

50 Otro enfoque para mejorar la adhesión es la modificación de la química superficial del receptor de tinta, ya sea mediante un tratamiento previo, tal como un tratamiento de llama, plasma o corona, o mediante la aplicación de una capa superficial adecuada, lo que se conoce como imprimación.

55 El tratamiento de descarga de corona y el tratamiento de plasma aumentan el costo, la complejidad y el mantenimiento de los equipos utilizados para procesar los sustratos. Los sustratos pueden contener impurezas o irregularidades importantes que pueden interferir con el tratamiento del sustrato, y por lo tanto, no resultan en la difusión y adhesión uniformes de la tinta. El documento GB 2110598 A (NICC) ilustra a modo de ejemplo un tratamiento de descarga de corona para la impresión por inyección de tinta.

60 Existe una serie de formas de aplicar una imprimación antes de aplicar por chorro las tintas de inyección. Normalmente, se aplica y seca o cura una capa superficial de la imprimación antes de aplicar por chorro la tinta de inyección, tal como sucede, por ejemplo, en los procesos de inyección de impresión por inyección de tinta de los documentos EP 1671805 A (AFGA) y US 2003021961 (3M), pero también puede seguir siendo una capa superficial mojada y no curada, tal como sucede en el documento WO 00/30856 (XAAR).

65 El fotoamarillamiento es un efecto de decoloración observado tras la curación debido a la descomposición de

fotoiniciadores. Esto puede ser especialmente bien observado en las tintas cian y blanca curables por radiación que contienen grandes cantidades de fotoiniciadores del tipo tióxantona, que después de la impresión y el curado resultan en un color cian verdoso, respectivamente, de un color blanco amarillento.

5 Los residuos migrables en las capas de tinta de inyección curadas aplicadas sobre los envases de alimentos o productos farmacéuticos pueden representar un riesgo para la salud, por lo que deberían utilizarse en cantidades lo más pequeñas posibles, i.e., dentro de los límites establecidos por las legislaciones aplicables tales como la Ordenanza Suiza SR 817.023.21 sobre objetos y materiales.

10 En general, las tintas curables por radiación UV contienen colorantes, monómeros, fotoiniciadores y sinergistas de polimerización. Un manera conocida de reducir los residuos migrables y extraíbles del sistema fotoiniciador en las capas de tinta curadas es emplear compuestos de difusión con impedimento, tales como fotoiniciadores y coiniadores poliméricos o polimerizables, en vez de los compuestos de bajo peso molecular habituales. Por ejemplo, el documento US 2006014852 (AGFA) divulga tintas de inyección curables por radiación que comprenden  
15 un polímero fotorreactivo que comprende un núcleo de polímero dendrítico con grupos funcionales iniciadores y coiniadores como grupo terminal. La arquitectura polimérica dendrítica permite obtener bajas cantidades de residuos migrables y extraíbles y minimizar al mismo tiempo el aumento de viscosidad de la tinta. Los colorantes utilizados en las tintas de inyección curables pueden ser tintes, pero por lo general son pigmentos de color que, junto con un dispersante polimérico unido a la superficie del pigmento, son muy difíciles de extraer. Es posible preparar  
20 composiciones y monómeros específicos para minimizar la presencia de monómeros migrables y extraíbles después de curar una capa de tinta de inyección, tal como se ilustra en el documento EP 2053103 A (AGFA).

Pueden emplearse pequeñas concentraciones de aditivos tales como tensioactivos e inhibidores de polimerización, por lo que el riesgo de exceder los límites de migración es más bajo, pero también pueden diseñarse para que su  
25 contribución a los compuestos migrables y extraíbles sea mínima. Por ejemplo, el documento EP 2053101 A (AGFA) divulga varias tintas de inyección que tienen concentraciones de un tensioactivo de silicona acrilatada de un 0,03% en peso con respecto al peso total de la tinta. Además, los documentos WO 2004/031308 A (GARLITO) y EP 2412768 (FUJI) dan a conocer tintas de inyección curables por radiación que contienen pequeñas cantidades de tensioactivos basados en silicona.

30 Además de todas las restricciones anteriores, puede que un proceso de impresión por inyección de tinta en línea también tenga que incorporar pasos de tratamiento específicos, tales como p. ej. la esterilización con vapor de agua, para eliminar microorganismos de los alimentos o líquidos farmacéuticos que ya estén presentes en el envase. Se ha observado que es sencillo limpiar una tinta de inyección curable por radiación UV del estado de la técnica de una  
35 bolsa de polipropileno para terapia intravenosa (IV) tras haberse esterilizado con vapor de agua. Tras la esterilización con vapor de agua, se puede realizar una impresión por inyección de tinta, pero esto aumenta la complejidad de la cadena de fabricación, ya que cada bolsa para terapia IV tendría que ser etiquetada luego con un número de identificación único y luego, tras la impresión de este número único sobre la bolsa para terapia IV, habría que quitar la etiqueta. En muchos países, la ley exige tal número de identificación único para garantizar la trazabilidad de los líquidos farmacéuticos o alimentos.

40 Por lo tanto, sería deseable contar con un proceso de impresión por inyección de tinta a escala industrial que pueda incorporarse a cadenas de fabricación de alimentos y compuestos farmacéuticos antes de la realización de un tratamiento térmico como la esterilización.

45 Resumen de la invención

Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, realizaciones preferidas de la presente invención se han realizado mediante un método de impresión por inyección de tinta tal y como se define en la reivindicación 4.

50 Realizaciones preferidas de la presente invención también se han realizado mediante una tinta de inyección tal y como se define en la reivindicación 1.

55 Sorprendentemente, se descubrió que un envase de poliolefina impreso con una tinta de inyección podía someterse a una esterilización con vapor de agua cuando había presentes en la tinta de inyección curable por radiación grandes cantidades de un tensioactivo de silicona acrilatada, si bien esto no fue así para compuestos que se venden como agentes promotores de la adhesión.

60 Podría utilizarse ventajosamente un tensioactivo de silicona (met)acrilatada en una tinta de inyección curable por radiación para garantizar la trazabilidad de un envase que contenga una sustancia para consumo humano o animal o la administración a seres humanos o animales.

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

65

## Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra la vista frontal de una bolsa para terapia IV 11 de la técnica anterior con una etiqueta temporal 13 sujeta a un orificio 12.

5 La figura 2 muestra la vista frontal de una bolsa para terapia IV 21 en la que se ha impreso un número de seguimiento 23 sobre la superficie exterior de la bolsa para terapia IV 21, que tiene un orificio 22.

## Definiciones

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

15 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

20 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquenilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquinilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

25 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo fenilo o naftilo que incluye uno, dos o más grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> que incluye un grupo fenilo o naftilo.

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

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

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

45 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido, un grupo alquenilo sustituido, un grupo alquinilo sustituido, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo sustituido, un grupo arilo sustituido y un grupo heteroarilo sustituido son preferiblemente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consta de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc.-butil, éster, amida, éter, tioéter, cetona, aldehído, sulfóxido, sulfona, éster de sulfonato, sulfonamida, -Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN y -NO<sub>2</sub>.

## Métodos de impresión por inyección de tinta

50 El método de impresión por inyección de tinta según una realización preferida incluye los pasos de: a) proyectar por chorro una tinta de inyección curable por radiación sobre una superficie polimérica, en el que el polímero de la superficie polimérica se selecciona del grupo formado por una poliolefina, un poliéster y copolímeros de los mismos, y b) curar la tinta de inyección curable por radiación sobre la superficie polimérica, en el que la tinta de inyección curable por radiación contiene al menos un 5% en peso de un tensioactivo de silicona (met)acrilatada con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación, y

55 en el que la viscosidad de la tinta de inyección curable por radiación es inferior a 30 mPa.s a 25°C y a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup>.

60 Preferiblemente, la superficie polimérica es la superficie exterior de un material de envasado, más preferiblemente un material de envasado para contener una sustancia para consumo humano o animal o la administración a seres humanos o animales. Normalmente, tal material de envasado se corta, pliega y pega para formar un envase.

65 En una realización preferida, la superficie polimérica es la superficie exterior de un envase que contiene una sustancia para consumo humano o animal o la administración a seres humanos o animales.

En una realización particularmente preferida, el método de impresión por inyección de tinta incluye, en este orden, los pasos de:

- 5 a) aplicar por chorro una tinta de inyección curable por radiación sobre la superficie exterior de un envase que contiene una sustancia para consumo humano o animal o la administración a seres humanos o animales, b) curar la tinta de inyección curable por radiación sobre la superficie exterior del envase y c) tratar la tinta de inyección curable por radiación y el envase que contiene la sustancia mediante un tratamiento térmico para matar los microorganismos presentes en la superficie interior de un envase, en el que la tinta de inyección curable por radiación contiene al menos un 5% en peso de un tensioactivo de silicona (met)acrilatada con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación.

15 Preferiblemente, el método de impresión por inyección de tinta emplea una superficie polimérica, en el que el polímero se selecciona del grupo formado por tereftalato de polietileno, polietileno, polipropileno y copolímeros de los mismos, ya que podría observarse una mejora evidente de la adhesión cuando se aplica por chorro sobre la misma una tinta de inyección curable por radiación que contenga al menos un 5% en peso de un tensioactivo de silicona (met)acrilatada. Cuando a la superficie polimérica se le aplicó un tratamiento de corona o un tratamiento de plasma antes del paso a) de proyección, por lo general se observó una mejora adicional de la adhesión.

20 Los tratamientos de plasma y de descarga de corona resultarán de sobra conocidos para un experto en la técnica de la impresión para mejorar la humectabilidad o la energía superficial de películas poliméricas con el fin de aumentar su compatibilidad con los adhesivos o las tintas de impresión. Se prefiere un tratamiento de plasma atmosférico a un tratamiento de plasma químico y, sin duda, a un tratamiento de plasma por llama, puesto que éste requiere temperaturas más elevadas y muchos materiales de envasado que son tratados con un plasma por llama acaban dañados.

25 La tinta de inyección curable por radiación puede eyectarse mediante uno o más cabezales de impresión, eyectando pequeñas gotas de tinta de una manera controlada a través de boquillas sobre una superficie polimérica, que se está moviendo con respecto al cabezal o a los cabezales de impresión. Un cabezal de impresión preferido para el sistema de impresión por inyección de tinta es un cabezal piezoeléctrico. La impresión por inyección de tinta piezoeléctrica se basa en el movimiento de un transductor cerámico piezoeléctrico al aplicarle tensión. Al aplicar tensión, la forma del transductor cerámico piezoeléctrico del cabezal de impresión cambia y forma una cavidad que posteriormente se rellena con tinta. Cuando la tensión vuelve a desconectarse, la cerámica se expande y recupera su forma original eyectando una gota de tinta desde el cabezal de impresión. No obstante, el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención no se limita a la impresión por inyección de tinta piezoeléctrica, sino que pueden emplearse además otros cabezales de impresión por inyección de tinta de otra naturaleza, como los cabezales de tipo continuo y los cabezales térmicos, electrostáticos y acústicos de tipo gota a demanda.

30 El cabezal de impresión por inyección de tinta normalmente se desplaza hacia atrás y hacia delante en una dirección transversal, a través de la superficie polimérica en movimiento. Sin embargo, en una realización preferida, el método de impresión por inyección de tinta según la presente invención se lleva a cabo mediante un denominado "proceso de impresión de pasada única" (*single pass printing process*). Esto puede realizarse usando cabezales de impresión por inyección de tinta de ancho de página o múltiples cabezales de impresión por inyección de tinta, escalonados, que cubren toda la anchura de la superficie receptora de tinta polimérica. En un proceso de impresión de pasada única, los cabezales de impresión por inyección de tinta normalmente permanecen estacionarios y la superficie receptora de tinta polimérica se transporta bajo los cabezales de impresión por inyección de tinta.

35 La tinta de inyección curable por radiación puede curarse exponiéndola a radiación actínica que se selecciona preferiblemente del grupo que consta de radiación UV, radiación infrarroja, haz de electrones y combinaciones de los mismos. La tinta de inyección curable por radiación se cura por radiación UV.

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

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

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

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

10 En una realización particularmente preferida, la tinta de inyección curable por radiación sobre la superficie polimérica se cura por radiación UV, más preferiblemente por radiación UV emitida por uno o más diodos emisores de luz (ledes UV) o láseres.

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

20 El curado térmico puede realizarse a modo de imagen mediante el uso de un cabezal térmico, un lápiz térmico, estampado en caliente, un haz láser, etc. Si se usa un rayo láser, entonces preferiblemente se usa un láser infrarrojo en combinación con un tinte infrarrojo en la tinta curable.

25 Cuando se emplean haces de electrones, la cantidad de exposición de dichos haces de electrones se controla para que esté en el rango de 0,1 a 20 mrad. Una cantidad de exposición no inferior a 0,1 mrad no se traduce en un curado suficiente de las tintas de inyección curables. No se prefiere una cantidad de exposición de más de 20 mrad para evitar el deterioro de los soportes, especialmente de papel y de ciertos tipos de plástico. Los sistemas de exposición a haces de electrones preferidos son un sistema de barrido, un sistema de haz de cortina y un sistema de haz ancho. Una tensión de aceleración adecuada durante la exposición al haz de electrones oscila entre 100 y 300 KV. La ventaja más importante que se obtiene al usar un sistema de exposición a haces de electrones en comparación con la exposición a la radiación UV es que pueden utilizarse tintas curables carentes de iniciador para imprimir sobre materiales de envasado. Por lo tanto, la extracción del iniciador impide que aparezcan problemas toxicológicos.

35 La preparación de medicamentos inyectables y de soluciones intravenosas requiere un elevado nivel de garantía de esterilidad (SAL). Además, en la elaboración de productos alimenticios a menudo es preciso eliminar los microbios para garantizar la seguridad de los alimentos. Normalmente, la técnica preferida es algún tipo de tratamiento térmico combinado, opcionalmente, con productos químicos o irradiación.

40 La esterilización hace referencia a cualquier proceso que elimine o mate toda forma de vida microbiana, incluyendo agentes transmisibles tales como hongos, bacterias, virus y sus esporas, presente sobre una superficie o contenida en un fluido, medicamento o compuesto.

45 En el método de impresión por inyección de tinta según la presente invención, el tratamiento térmico es preferiblemente una esterilización por calor húmedo. La presencia de humedad durante la esterilización acelera significativamente la penetración del calor en comparación con el uso de calor seco. Un método de esterilización por calor muy utilizado emplea un autoclave con vapor de agua calentado a entre 121 y 134°C. Para conseguir la esterilidad, normalmente se requiere un tiempo de retención de al menos 15 minutos a 121°C o de 3 minutos a 134°C. Preferiblemente, la humedad en la esterilización por calor húmedo es vapor de agua, ya que otros disolventes pueden dar lugar a riesgos para la salud.

50 El tratamiento por temperatura ultra alta (UHT) consiste en la esterilización de los alimentos al calentarlos durante un periodo de tiempo extremadamente corto, de entre 1 a 2 segundos, a una temperatura superior a 135°C, que es la temperatura necesaria para matar las esporas presentes en la leche. El producto UHT más típico es la leche, pero el proceso también puede utilizarse con zumos de fruta, nata, leche de soja, yogures, vino, sopas y guisos.

55 Las anteriores condiciones de temperatura se traducen en que las tintas de inyección curables por radiación UV habituales pueden eliminarse de sustratos tales como el polipropileno empleado para fabricar bolsas para terapia IV después de haber sido sometidos a un tratamiento térmico tan severo.

60 Envases y sustancias

65 La terapia intravenosa consiste en la perfusión de sustancias líquidas directamente en una vena y se emplea, por ejemplo, para corregir desequilibrios electrolíticos o administrar medicamentos. Normalmente, estas sustancias líquidas están contenidas en una bolsa de polipropileno 11, tal y como se muestra en la Figura 1. Durante la fabricación de la bolsa para terapia IV se sujeta una etiqueta temporal 13 al orificio 12 con el fin de realizar un seguimiento de todos los movimientos del producto y de todos los pasos del proceso productivo. Uno de los motivos

fundamentales por los que esto es tan importante es el tratamiento de casos de contaminación o de fallos de fabricación en los que resulta necesario retirar los productos del mercado. En la elaboración de productos alimenticios también se precisa una trazabilidad semejante, especialmente en el caso de la elaboración de productos cárnicos y la manipulación de productos frescos.

5 El término trazabilidad hace referencia al registro por medio de, por ejemplo, códigos de barras y números de identificación de todos los movimientos de un producto y de todos los pasos del proceso productivo.

10 En la fabricación tradicional de una bolsa para terapia IV tal como la mostrada en la figura 1, la etiqueta temporal 13 se retira tras el tratamiento térmico y el correspondiente número o código de barras que aparece en la etiqueta temporal se imprime sobre la bolsa para terapia IV. Además de hacer el proceso productivo más complicado y caro, también pueden producirse errores tales como que se imprima el número de la etiqueta en una bolsa para terapia IV equivocada. Al imprimirse el número de seguimiento 23 sobre una bolsa para terapia IV 21 en una etapa muy temprana anterior al tratamiento térmico, se minimizan los fallos y se simplifica el proceso productivo. De este modo, se evita que el orificio 22, que se emplea para colgar la bolsa para terapia IV de un soporte, resulte dañado durante la fabricación por la sujeción y la separación de la etiqueta temporal.

15 En una realización, la impresión por inyección de tinta se realiza con una sustancia para consumo humano o animal o para la administración a seres humanos o animales que ya está presente en el envase.

20 No existen restricciones reales en cuanto al tipo de sustancia. Preferiblemente, es un líquido, un sólido o una mezcla de los mismos, pero puede incluir un gas tal como el aire, el oxígeno o el CO<sub>2</sub>. La sustancia puede ser consumida por seres humanos o animales, tal como un alimento, pero también puede administrarse a seres humanos o animales, por ejemplo, por inyección intramuscular o intravenosa por motivos médicos.

25 La tinta de inyección curable por radiación se adhiere muy bien a una superficie polimérica, en la que el polímero se selecciona del grupo formado por una poliolefina o un poliéster, y particularmente bien a una superficie polimérica, en la que el polímero se selecciona de un grupo formado por tereftalato de polietileno, polietileno, polipropileno y copolímeros de los mismos, pero también se adhiere muy bien a sustratos menos críticos tales como los policloruros de vinilo y las poliamidas. La mejora más importante en cuanto a la calidad de adhesión, espacialmente tras una esterilización con vapor de agua, se ha observado para una superficie polimérica en la que el polímero se ha seleccionado del grupo formado por polietileno, polipropileno y copolímeros de los mismos.

30 Tintas de inyección curables por radiación

35 La tinta de inyección curable por radiación es preferiblemente una tinta de inyección curables por radiación por radicales libres.

40 Una tinta de inyección curable por radiación para el método de impresión por inyección de tinta según la presente invención incluye un fotoiniciador de tioxantona polimerizable o polimérica. La tinta de inyección curable por radiación incluye además un fotoiniciador de polimerización basado en el óxido de acilfosfina. Preferiblemente, el fotoiniciador de polimerización basado en el óxido de acilfosfina es un fotoiniciador de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina.

45 Normalmente, las bolsas para terapia IV son de poliolefina transparente. La tinta de inyección curable por radiación empleada sobre un material de envasado transparente así es preferiblemente una tinta de color negro. Se ha observado que la legibilidad de un texto sobre el material de envasado transparente y la escaneabilidad de un código de barras mejoran cuando la tinta de inyección curable por radiación incluye un pigmento negro y un pigmento cian, magenta y/o rojo.

50 En el método de impresión por inyección de tinta, la tinta de inyección curable por radiación incluye un acrilato de viniléter.

55 En una realización preferida del método de impresión por inyección de tinta, la tinta de inyección curable por radiación incluye un coiniador polimerizable o polimérico basado en una amina terciaria.

60 La tensión superficial de la tinta de inyección curable por radiación oscila preferiblemente entre 20 y 30 mN/M, más preferiblemente entre 22 y 28 mN/m. Es preferiblemente igual o mayor que 20 mN/m desde el punto de vista de la capacidad de impresión de una segunda tinta de inyección curable por radiación, y preferiblemente no es superior a 30 mN/m desde el punto de vista de la humectabilidad.

65 Para tener una buena capacidad de eyección, la viscosidad de la tinta de inyección a la temperatura de inyección es preferiblemente inferior a 30 mPa.S, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y lo más preferiblemente de entre 1 y 10 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup> y a una temperatura de inyección de entre 10 y 70 °C.

La viscosidad de la tinta de inyección curable por radiación es inferior a 30 mPa.s, preferiblemente inferior a 28

mPa.s y lo más preferiblemente de entre 1 y 25 mPa.s a 25°C y a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup>.

Tensioactivos de silicona (met)acrilatada

5 Dependiendo de sus propiedades fisicoquímicas, normalmente pueden usarse tensioactivos en pequeñas cantidades inferiores a un 2% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección. Esto es especialmente cierto con respecto a los tensioactivos de tipo silicona, puesto que son muy eficaces a la hora de reducir la tensión superficial de una tinta de inyección.

10 En una realización preferida, el tensioactivo de silicona (met)acrilatada se utiliza en un rango de entre 5% en peso y un 20% en peso, más preferiblemente de entre un 6% en peso y un 18% en peso y lo más preferiblemente de entre un 8% en peso y un 16% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación. En una cantidad inferior a un 5% en peso, el tensioactivo de silicona (met)acrilatada sólo funciona como tensioactivo que garantiza una buena extensión de la tinta de inyección y no mejora la adhesión. En una cantidad igual o mayor que  
15 un 2,0% en peso, la adhesión de una segunda tinta de inyección sobre la primera tinta de inyección resulta problemática.

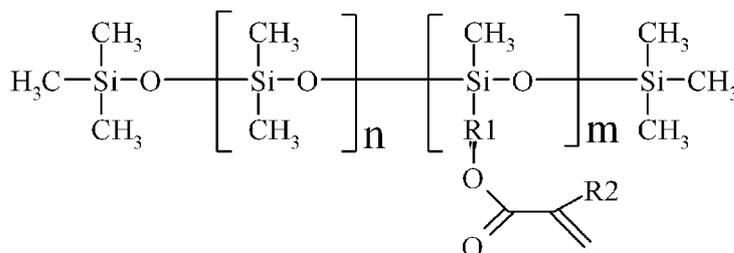
Es también fundamental que el tensioactivo de silicona sea un compuesto polimerizable de reactividad suficiente. Por lo tanto, el tensioactivo de silicona polimerizable es un tensioactivo de silicona (met)acrilatada. Más  
20 preferiblemente, el tensioactivo de silicona (met)acrilatada es un tensioactivo de silicona acrilatada, ya que los acrilatos son más reactivos que los metacrilatos.

El tensioactivo de silicona (met)acrilatada puede ser un tensioactivo alcoxilado, modificado con poliéster, modificado con poliéter, hidroxifuncional y modificado con poliéter, modificado con amina, modificado con epoxi o modificado de  
25 otras maneras o una combinación de los mismos.

En una realización preferida, el tensioactivo de silicona (met)acrilatada es un tensioactivo de silicona (met)acrilatada modificado con poliéter, más preferiblemente un tensioactivo de silicona acrilatada modificado con poliéter.

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

Un tensioactivo de silicona (met)acrilatada preferido se representa por el compuesto según la Fórmula (I):



35 Fórmula (I),

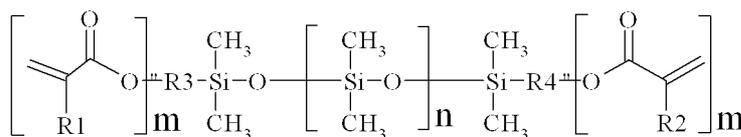
en la que

n y m representan independientemente un número entero del rango de 3 a 300,

R1 representa un grupo alquilo, un grupo etoxi, un grupo polietoxi, un grupo propoxi o un grupo polipropoxi, y

40 R2 representa un grupo metilo o un átomo de hidrógeno, lo más preferiblemente un átomo de hidrógeno. En una realización preferida, R1 representa un grupo propilo.

Otro tensioactivo de silicona (met)acrilatada preferido se representa por el compuesto según la Fórmula (II):



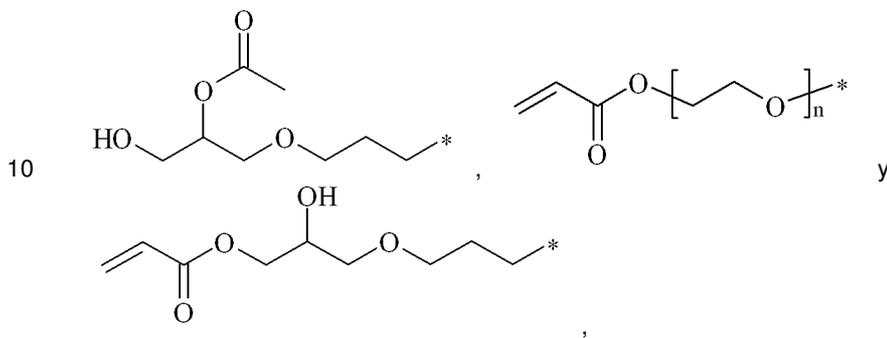
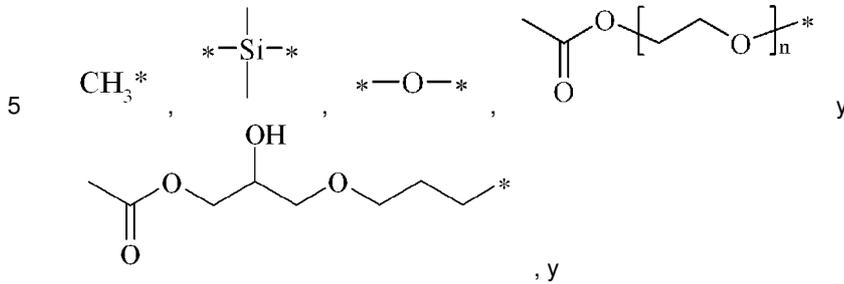
45 Fórmula (II),

en la que

n y m representan independientemente un número entero del rango de 3 a 300,

50 R1 y R2 representan un grupo metilo o un átomo de hidrógeno, lo más preferiblemente un átomo de hidrógeno, y R4 representa un grupo alquilo, un grupo óxido de etileno, un grupo óxido de polietileno, un grupo propoxi, un grupo 2-hidroxipropoxipropilo o un grupo óxido de polipropileno.

Otro tensioactivo de silicona acrilatada preferido se representa por un compuesto que comprende una multitud de grupos que se seleccionan de entre:



en las que \* indica el sitio en el que dos grupos pueden ser enlazados covalentemente.

15 El contenido del grupo (met)acrilato en el tensioactivo de silicona (met)acrilatada es preferiblemente de entre un 1 y un 30% en peso con respecto al peso total del tensioactivo de silicona (met)acrilatada.

En una realización, el tensioactivo de silicona (met)acrilatada incluye sólo de 1 o 2 a 10 grupos (met)acrilato.

20 El tensioactivo de silicona (met)acrilatada puede contener uno o más grupos hidrocarburo flúor-sustituídos, pero preferiblemente no incluye ningún grupo flúor.

El peso molecular del tensioactivo de silicona (met)acrilatada preferiblemente no es mayor que 25.000, más preferiblemente no es mayor que 10.000 y lo más preferiblemente no es mayor que 6.000.

25 Entre los tensioactivos de silicona (met)acrilatada comercialmente disponibles preferidos se incluyen Ebecryl™ 350, un diacrilato de silicona de Cytec, el polidimetilsiloxano acrilatado modificado con poliéter BYK™ UV3500 y BYK™ UV3530, el polidimetilsiloxano acrilatado modificado con poliéster BYK™ UV3570, todos producidos por BYK Chemie, Tego™ Rad 2100, Tego™ Rad 2200N, Tego™ Rad 2250N, Tego™ Rad 2300, Tego™ Rad 2500, Tego™ Rad 2600 y Tego™ Rad 2700, Tego™ RC711 de EVONIK, Silaplane™ FM7711, Silaplane™ FM7721, Silaplane™ FM7731, Silaplane™ FM0711, Silaplane™ FM0721, Silaplane™ FM0725, Silaplane™ TM0701 y Silaplane™ TM0701T, todos producidos por Chisso Corporation, y DMS-R05, DMS-R11, DMS-R18, DMS-R22, DMS-R31, DMS-U21, DBE-U22, SIB1400, RMS-044, RMS-033, RMS-083, UMS-182, UMS-992, UCS-052, RTT-1011 y UTT-1012, todos producidos por Gelest, Inc..

35 El tensioactivo de silicona (met)acrilatada tiene una viscosidad a 25°C preferiblemente de no más de 3.000 mPa.s, más preferiblemente de no más de 2.000 mPa.s y lo más preferiblemente de entre 100 y 1.000 mPa.s, medida en todos los casos a 25°C y a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup>. Una viscosidad demasiado alta del tensioactivo de silicona (met)acrilatada aumentará la viscosidad de las tintas de inyección curables por radiación hasta tal punto que habrá que reducir la velocidad de impresión.

Otros tensioactivos

45 Además del tensioactivo de silicona (met)acrilatada, la tinta de inyección curable por radiación puede contener al menos otro tipo de tensioactivo. El tensioactivo puede ser aniónico, catiónico, no iónico o zwitteriónico y suele añadirse en una cantidad total inferior al 2% en peso con respecto al peso total de la tinta y, particularmente, en una cantidad total inferior al 1% en peso con respecto al peso total de la tinta.

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

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

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

#### Compuestos polimerizables

La tinta de inyección curable por radiación para el método de impresión por inyección de tinta según la presente invención contiene un compuesto polimerizable por radicales libres. También puede utilizarse una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros que pueden poseer diferentes grados de funcionalidad. Puede emplearse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros mono-, di- o trifuncionales y de una funcionalidad superior. La viscosidad de la tinta de inyección puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros. Son monómeros y oligómeros particularmente preferidos aquellos listados en los párrafos [0106] a [0115] del documento EP 1911814 A (AGFA).

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

Se descubrió que un recipiente de acrilato de tetrahidrofurfurilo mantenido a 40°C durante 100 horas perdió un 40% de su peso. Los cabezales de impresión a menudo trabajan a temperaturas de entre aproximadamente 40 y 45°C. Una gran evaporación del (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo de una boquilla de cabezal de impresión durante un modo de reposo de la impresora de inyección de tinta da lugar a un aumento inadmisiblemente de la viscosidad de la tinta de inyección en el cabezal de impresión y, posteriormente, a fallos de inyección del cabezal de impresión (mala latencia). En una realización preferida, la tinta de inyección curable por radiación no incluye el (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo.

Preferiblemente, la tinta de inyección curable por radiación utiliza monómeros de baja viscosidad que presentan bajas tasas de evaporación. Por ejemplo, el acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo (VEEA) mantenido a 40°C durante 100 horas pierde únicamente un 8% de su peso.

En una realización preferida, los monómeros en la tinta de inyección curable por radiación que tienen una viscosidad inferior a 15 mPa.s a 25°C y a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup> pierden menos de un 15% de su peso cuando se mantienen a 40°C durante 100 horas en un recipiente cúbico abierto.

Otra ventaja del VEEA es que es un monómero bifuncional que tiene dos grupos polimerizables distintos, concretamente un grupo acrilato y un grupo éter. Esto permite controlar mejor la tasa de polimerización, gracias a lo cual se reduce la cantidad de monómero migrable y extraíble.

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

En una realización preferida, la composición polimerizable de la tinta de inyección curable por radiación consta esencialmente de a) 25-100% en peso de uno o más compuestos polimerizables A que comprenden al menos un grupo acrilato y al menos un segundo grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo aliléster, b) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables B seleccionado(s) del grupo que consiste en acrilatos monofuncionales y acrilatos difuncionales, y c) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables C seleccionado(s) del grupo que consiste en acrilatos trifuncionales, acrilatos tetrafuncionales, acrilatos pentafuncionales y acrilatos hexafuncionales,

5 con la condición de que si el porcentaje en peso de los compuestos B es > 24% en peso, el porcentaje en peso de los compuestos C sea > 1% en peso, y en el que todos los porcentajes en peso de A, B y C están basados en el peso total de la composición polimerizable, y con la condición de que al menos un compuesto polimerizable B o C sea presente en la composición polimerizable cuando la tinta de inyección curable por radiación no contiene un iniciador.

10 La tinta de inyección curable por radiación contiene un acrilato de viniléter. Una clase preferida de monómeros y oligómeros son los acrilatos de éter vinílico tales como los descritos en el documento EP 0997508 A (AGFA). Los monómeros particularmente preferidos son (met)acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo y lo más preferiblemente, el monómero es acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo.

15 Los monómeros y oligómeros utilizados en las tintas de inyección curables por radiación son preferiblemente compuestos purificados sin impurezas, o con una cantidad mínima de ellas, y más particularmente sin impurezas carcinogénicas, mutagénicas o reprotóxicas. Las impurezas suelen ser compuestos derivados generados durante la síntesis del compuesto polimerizable. En ocasiones, sin embargo, pueden añadirse deliberadamente determinados compuestos a compuestos polimerizables puros en cantidades inocuas, como por ejemplo inhibidores o estabilizadores de polimerización.

20 La tinta de inyección curable por radiación contiene entre el 60% en peso y el 95% en peso de compuestos polimerizables, más preferiblemente entre el 70% en peso y el 90% en peso de compuestos polimerizables con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación.

#### Fotoiniciadores y coiniciadores

25 La tinta de inyección curable por radiación contiene un iniciador. El iniciador típicamente inicia la reacción de polimerización. El iniciador es un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activar que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero.

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

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

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

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

55 Para una tinta de inyección curable por radiación de baja difusión, el fotoiniciador es preferiblemente lo que se denomina un fotoiniciador de difusión con impedimento. Un fotoiniciador de difusión con impedimento es un fotoiniciador que presenta una movilidad muy inferior en una capa curada de la tinta que un fotoiniciador monofuncional, como por ejemplo benzofenona. Pueden emplearse varios métodos para reducir la movilidad del fotoiniciador. Uno de ellos consiste en aumentar el peso molecular del fotoiniciador con el fin de reducir la velocidad de difusión, por ejemplo fotoiniciadores poliméricos. Otro de ellos es aumentar su reactividad con el fin de integrarlo en la red de polimerización, por ejemplo, emplear fotoiniciadores multifuncionales (que comprenden 2, 3 o más grupos fotoiniciadores) y fotoiniciadores polimerizables.

65 El fotoiniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente del grupo que consta de fotoiniciadores multifuncionales no poliméricos, fotoiniciadores oligoméricos o poliméricos y fotoiniciadores polimerizables. Los

fotoiniciadores di- o multifuncionales no poliméricos se consideran tener un peso molecular de entre 300 y 900 Dalton. Los fotoiniciadores monofuncionales no polimerizables con un peso molecular en este rango no son fotoiniciadores de difusión con impedimento. Lo más preferiblemente, el fotoiniciador de difusión con impedimento es un iniciador polimerizable o un fotoiniciador polimérico.

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

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

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

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

25 La tinta de inyección curable por radiación comprende un fotoiniciador de tioxantona polimerizable o polimérico y un fotoiniciador de polimerización basado en óxido de acilfosfina, más preferiblemente un fotoiniciador basado en óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina.

30 Fotoiniciadores tales como el fotoiniciador óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina son monofuncionales, pero están permitidos por la Ordenanza Suiza SR 817.023.21 sobre objetos y materiales debido a su nivel de toxicidad extremadamente bajo.

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

35 (1) aminas alifáticas terciarias tales como metildietanolamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, trietilamina y N-metilmorfolina,

(2) aminas aromáticas tales como amilparadimetilaminobenzoato, 2-n-butoxietyl-4-(dimetilamino) benzoato, 2-(dimetilamino)etylbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato y 2-ethylhexil-4-(dimetilamino)benzoato, y

(3) aminas (met)acriladas tales como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por ejemplo dietilaminoethylacrilato) o N-morfolinoalquil-(met)acrilatos (por ejemplo N-morfolinoethyl-acrilato).

40 Se prefieren aminobenzoatos como co-iniciadores.

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

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

La tinta de inyección curable por radiación comprende preferiblemente un co-iniciador polimerizable o polimérico basado en amina terciaria.

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

60 Co-iniciadores de difusión con impedimento preferidos poseen una arquitectura polimérica dendrítica, más preferiblemente una arquitectura polimérica hiperramificada. Algunos co-iniciadores poliméricos hiperramificados preferidos se describen en el documento US 2006014848 (AGFA).

65 La cantidad preferida del co-iniciador de difusión con impedimento en la tinta de inyección curable por radiación es de entre el 0,1 y el 50% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección, más preferiblemente de entre el 0,5 y el 25% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección y lo más preferiblemente de entre el 1 y el 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

## Inhibidores de polimerización

5 La tinta de inyección curable por radiación puede contener un inhibidor de polimerización. Entre los inhibidores de polimerización adecuados se incluyen antioxidantes de tipo fenol, fotoestabilizadores de amina con impedimento estérico, antioxidantes de tipo fósforo y monometil éter de hidroquinona utilizado comúnmente en monómeros de (met)acrilato. También pueden utilizarse hidroquinona, t-butilcatecol y pirogalol.

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

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

## Colorantes

20 La tinta de inyección curable por radiación puede ser una tinta de inyección curable por radiación clara, pero contiene, preferiblemente, al menos un colorante. El colorante es preferiblemente un tinte o un pigmento, lo más preferiblemente un pigmento.

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

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

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

40 También pueden utilizarse cristales mixtos. Los cristales mixtos se denominan también soluciones sólidas. Por ejemplo, en ciertas condiciones, diferentes quinacridonas se mezclan entre sí para formar soluciones sólidas, que son bastante distintas tanto de las mezclas físicas de los compuestos como de los propios compuestos. En una solución sólida, las moléculas de los componentes entran normalmente, aunque no siempre, en la misma red cristalina que uno de los componentes. El patrón de difracción por rayos x del sólido cristalino resultante es característico de ese sólido y puede diferenciarse claramente del patrón de una mezcla física de los mismos 45 componentes en la misma proporción. En dichas mezclas físicas, es posible distinguir el patrón de rayos x de cada uno de los componentes, y la desaparición de muchas de sus líneas es uno de los criterios de la formación de soluciones sólidas. Un ejemplo disponible en el mercado es Cinquasia™ Magenta RT-355-D, de Ciba Specialty Chemicals.

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

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

60 El tamaño medio en número de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 y 1 µm, más preferiblemente de entre 0,070 y 0,300 µm y particularmente preferiblemente de entre 0,080 y 0,200 µm. Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento no supera los 0,150 µm. Un tamaño de partícula medio inferior a 0,050 µm es menos deseable a causa de la disminución de la solidez a la luz, aunque lo es también porque las partículas de pigmento de tamaño muy reducido o las moléculas de pigmento individuales de las 65 mismas siguen presentando la posibilidad de migración en las aplicaciones de envasado de alimentos. El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento se determina con un Brookhaven Instruments Particle Sizer B190plus

basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta se diluye con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los ajustes de medición del BI90plus son: 5 ensayos a 23 °C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

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

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

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

La tinta de inyección curable por radiación puede ser parte de un conjunto de tintas de inyección. Preferiblemente, el conjunto de tintas de inyección comprende al menos una tinta curable amarilla (Y), al menos una tinta curable cian (C) y al menos una tinta curable magenta (M) y preferiblemente también al menos una tinta curable negra (K). Además, el conjunto de tintas de inyección CMYK curables puede ampliarse con tintas adicionales como tinta roja, verde, azul y/o naranja para aumentar adicionalmente la gama de colores de la imagen. Asimismo, el conjunto de tintas CMYK puede ampliarse mediante la combinación de tintas de inyección de densidad total y de baja densidad. La combinación de tintas oscuras y claras y/o tintas negras y grises permite mejorar la calidad de la imagen al reducir la granulación.

#### 40 Dispersantes poliméricos

Preferiblemente, la tinta de inyección curable por radiación contiene un dispersante, más preferiblemente un dispersante polimérico, para dispersar el pigmento. La tinta de inyección curable por radiación pigmentada puede contener un sinergista de dispersión con el fin de mejorar la calidad y estabilidad de dispersión de la tinta. Puede usarse una mezcla de sinergistas de dispersión para mejorar aún más la estabilidad de la dispersión.

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

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

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

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

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

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

10 Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:

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

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

#### Preparación de tintas de inyección

30 Las dispersiones de pigmentos pueden prepararse precipitando o moliendo el pigmento en el medio de dispersión en presencia del dispersante.

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

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

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

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

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

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

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

65 Una vez finalizada la molienda, los medios de molienda se separan del producto particulado molido (en forma seca o



Tego<sup>TM</sup> Rad 2100 es un tensioactivo basado en polidimetilsiloxano-glicidolsiloxano acrilatado, disponible en EVONIK.  
 BYK<sup>TM</sup> 333 es polidimetilsiloxano modificado con poliéter de BYK Chemie GmbH.

BYK<sup>TM</sup> UV3500 es un tensioactivo basado en polidimetilsiloxano acrilatado modificado con poliéter, disponible en BYK Chemie GmbH.

5 BYK<sup>TM</sup> UV3510 es un tensioactivo basado en polidimetilsiloxano modificado con poliéter, disponible en BYK Chemie GmbH.

Rokracure<sup>TM</sup> VP4889 es un agente promotor de adhesión basado en resina de poliuretano modificada, disponible en Robert Kraemer GmbH.

10 Rokracure<sup>TM</sup> VP 4864 es un agente promotor de adhesión basado en resina de poliuretano modificada, disponible en Robert Kraemer GmbH.

Ebecryl<sup>TM</sup> Leo 10553 es un polieteracrilato modificado con amina que se vende como agente promotor de la adhesión y está disponible en CYTEC.

SR455LM es un acrilato trifuncional alcoxilado de gran pureza de SARTOMER.

15 SR415 es un triacrilato de trimetilolpropano etoxilado que se vende como agente promotor de la adhesión y es comercializado como Sartomer<sup>TM</sup> SR415 por SARTOMER.

M286 es un diacrilato de polietilenglicol que se vende como agente promotor de la adhesión y es comercializado como Miramer<sup>TM</sup> M286 por MIWON.

Rokracure<sup>TM</sup> 6000 es una solución al 75% de un agente promotor de adhesión basado en resina de poliuretano modificada en HDDA, disponible en Robert Kraemer GmbH.

20 CN UVP210 es un agente promotor de la adhesión de acrilato de poliéster de baja viscosidad disponible en SARTOMER.

Ebecryl<sup>TM</sup> 113 es un monoacrilato alifático que se vende como promotor de la adhesión y está disponible en CYTEC.

PP-1 es un sustrato corrugado de polipropileno que es comercializado como Biprint<sup>TM</sup> 650 gr – 3.5 mm por Antalis.

PP-2 es un sustrato opaco de polipropileno de 1 mm de espesor comercializado por Vink NV.

25 APET es un sustrato de tereftalato de polietileno comercializado como Veralite<sup>TM</sup> 100 por I.P.B NV (Bélgica).

#### Métodos de medición

##### 1. Tensión superficial

30 La tensión superficial estática de las tintas curables por radiación se midió usando un tensiómetro KRÜSS K9 de KRÜSS GmbH, Alemania, a una temperatura de 25°C tras 60 segundos.

##### 2. Ensayo de adhesión con moneda.

35 Una moneda de 50 céntimos de euro se apretó ejerciendo una ligera presión con un ángulo de 45° contra la tinta de inyección impresa o aplicada y se movió mientras permanecía en contacto con la tinta de inyección impresa o aplicada. En este ensayo cualitativo, "OK" significa que el movimiento de la moneda no quitó o apenas quitó tinta, mientras que "NOK" significa que el movimiento de la moneda quitó toda o una cantidad considerable de la tinta de inyección impresa o aplicada.

##### 3. Ensayo de adhesión con cinta.

45 Se apretó una tira de 5 cm de longitud de cinta de PVC Tesatape<sup>TM</sup> 4104 contra la tinta de inyección impresa. Se apretó la cinta cuatro veces con el pulgar antes de retirarla de un fuerte tirón. A continuación, se evaluó la adhesión de acuerdo con los valores de evaluación descritos en la Tabla 1.

Tabla 1

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

4. Ensayo de adhesión por corte cruzado

5 La adhesión se evalúa por una prueba de corte cruzado de acuerdo con la norma ISO2409:1992 (E) Paints. *International standard*. 1992-08-15, usando un Braive No. 1536 Cross Cut Tester de BRAIVE INSTRUMENTS con una separación de 1 mm entre los cortes y con un peso de 600 g, en combinación con una cinta de tipo Tesatape™ 4104 PVC.

10 La evaluación se realizó de acuerdo con los valores de clasificación descritos en la Tabla 1.

Tabla 2

Valor de evaluación	Observación
0	Los bordes de los cortes son completamente lisos, ninguno de los cuadrados del enrejado formado por los cortes se ha desconchado (= adhesión perfecta).
1	Pequeñas escamas de recubrimiento se han desconchado en las intersecciones de los cortes, un área de corte cruzado no superior al 5% está afectada.
2	Escamas de recubrimiento se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes y/o en las intersecciones de los cortes. Un área de corte cruzado superior al 5%, pero no significativamente mayor que el 15%, está afectada.
3	Escamas de recubrimiento se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes, en partes o totalmente, en cintas grandes, y/o se ha astillado (escamas), en partes o totalmente, en diferentes partes de los cuadrados. Un área de corte cruzado significativamente mayor que el 15%, pero no significativamente mayor que el 35%, está afectada.
4	Escamas de recubrimiento se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes en cintas grandes, y/o algunos de los cuadrados se han desprendido parcialmente o totalmente. Un área de corte cruzado significativamente mayor que el 35%, pero no significativamente mayor que el 65%, está afectada.
5	Cualquier grado de desconchado que no puede clasificarse según la clasificación 4.

15 5. Viscosidad

La viscosidad se midió a una temperatura de 25°C usando un Haake™ Rotovisco a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup>.

20 EJEMPLO 1

Este ejemplo enseña que los tensioactivos de silicona son tensioactivos muy eficaces a la hora de reducir la tensión superficial y que los tensioactivos de silicona no (met)acrilatada no son capaces de mejorar la calidad de adhesión.

25 Preparación de la dispersión de pigmento K

30 Se preparó una solución al 30% en peso de DB162 en VEEA. Se añadió 1% en peso de Genorad™ 16. A una mezcla de 1,95 kg de VEEA, 2,5 kg de la solución de DB162 y 50 g de Genorad™ se le añadieron 161,103 kg de Special Black™ 550 y 0,397 kg Sun Fast™ Blue 15:4 con agitación en un dispersador DISPERLUX™ (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). Se continuó agitando durante 30 minutos. A continuación se conectó el recipiente a un molino de tipo DYNO™-MILL ECM Pilot Mill de la empresa Willy A. Bachofen (Suiza) precargado con 1,5 kg de acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)-etilo y relleno en un 42% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). La mezcla se hizo circular sobre el molino durante 3 horas y 55 minutos a una tasa de flujo de 1,5 l/minuto y a una velocidad de rotación en el molino de alrededor de 13 m/s. Durante el procedimiento de molienda, se añadió una cantidad adicional de 2,5 kg de la

solución de DB162. Durante el procedimiento de molienda completo, el contenido del molino se enfrió para mantener la temperatura por debajo de 40°C. Tras la molienda, se descargó la dispersión en un recipiente de 15 l. La dispersión de pigmento concentrada resultante K según la Tabla 3 tenía un tamaño medio de partícula de 97 nm y una viscosidad de 85 mPa.s

5

Tabla 3

Componente	% en peso
Special Black™ 550	11
Sun Fast™ Blue 15:4	4
DB162	15
Genorad™ 16	1
VEEA	69

#### 10 Preparación de la dispersión de pigmento M

Se preparó una solución al 30% en peso de DB162 en VEEA. Se añadió 1% en peso de Genorad™ 16. A una mezcla de 1,87 kg de VEEA, 2,5 kg de la solución de DB162, 0,08 kg y 50 g de Genorad™ se le añadieron 1,5 kg de Cromophtal™ Jet Magenta 2BC con agitación en un dispersador DISPERLUX™ (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). Se continuó agitando durante 30 minutos. A continuación se conectó el recipiente a un molino de tipo DYNO™-MILL ECM Pilot Mill de la empresa Willy A. Bachofen (Suiza) precargado con 1,5 kg de acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)-etilo y relleno en un 42% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). La mezcla se hizo circular sobre el molino durante 5 horas y 52 minutos a una tasa de flujo de 1,5 l/minuto y a una velocidad de rotación en el molino de alrededor de 13 m/s. Durante el procedimiento de molienda, se añadió una cantidad adicional de 2,5 kg de la solución de DB162. Durante el procedimiento de molienda completo, el contenido del molino se enfrió para mantener la temperatura por debajo de 40°C. Tras la molienda, se descargó la dispersión en un recipiente de 15 l. La dispersión de pigmento concentrada resultante M según la Tabla 4 tenía un tamaño medio de partícula de 100 nm y una viscosidad de 171 mPa.s

15

20

25

Tabla 4

Componente	% en peso
Cromophtal™ Jet Magenta 2BC	15,0
QAD	0,8
DB162	15,0
Genorad™ 16	1,0
VEEA	68,2

#### Preparación de tintas de inyección

30 Todas las tintas de inyección Ink-1 a Ink-24 se prepararon de la misma manera mezclando durante 90 minutos los componentes especificados en la Tabla 5. En la Tabla 6 se muestra la composición de SurfMix para cada tinta de inyección. Tras la adición de SurfMix se midió la tensión superficial de cada tinta de inyección Ink-1 a Ink-24.

35

Tabla 5

Componente	% en peso
Dispersión K	19,42
Dispersión M	4,89
STAB UV10	0,20
Thioxantosoil	22,12
SPEEDCURE™ 7040	5,00

IC819	3,00
VEEA	35,00
SurfMix	10,37

Tabla 6

Tinta de inyección	Composición de SurfMix					Tensión superficial (mN/m)
	VEEA	Tego™ Rad 2100	BYK™ 333	BYK™ UV3500	BYK™ UV3510	
Ink-1	10,37	---	---	---	---	34,5
Ink-2	0,37	10,00	---	---	---	23,9
Ink-3	0,34	10,00	0,03	---	---	22,8
Ink-4	10,27	---	0,10	---	---	23,1
Ink-5	10,07	---	0,30	---	---	22,6
Ink-6	9,87	---	0,50	---	---	22,5
Ink-7	9,37	---	1,00	---	---	22,3
Ink-8	8,37	---	2,00	---	---	22,5
Ink-9	5,37	---	5,00	---	---	22,1
Ink-10	0,37	---	10,00	---	---	22,4
Ink-11	10,27	---	---	0,10	---	22,9
Ink-12	10,07	---	---	0,30	---	22,3
Ink-13	9,87	---	---	0,50	---	21,7
Ink-14	9,37	---	---	1,00	---	21,2
Ink-15	8,37	---	---	2,00	---	21,4
Ink-16	5,37	---	---	5,00	---	21,5
Ink-17	0,37	---	---	10,00	---	21,8
Ink-18	10,27	---	---	---	0,10	22,5
Ink-19	10,07	---	---	---	0,30	22,0
Ink-20	9,87	---	---	---	0,50	22,1
Ink-21	9,37	---	---	---	1,00	22,1
Ink-22	8,37	---	---	---	2,00	21,9
Ink-23	5,37	---	---	---	5,00	21,5
Ink-24	0,37	---	---	---	10,00	21,7

- 5 Todas las tintas de inyección curables por radiación de la Tabla 5 tenían una viscosidad de menos de 30 mPa.s a una temperatura de 25 °C y una velocidad de cizallamiento de 1,000 s<sup>-1</sup>.

10 Las tintas de inyección se comprobaron en cuanto a su curabilidad con radiación de un LED UV recubriendo un sustrato PP-1 con las tintas de inyección curables por radiación de la Tabla 5 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. La muestra recubierta se colocó sobre una cinta que transportó la muestra bajo un LED de tipo Phoseon 8W 395 nm a una velocidad de 30 m/min y a una distancia de 4,5 mm del LED.

15 Se observó que las tintas de inyección Ink-2 a Ink-8 e Ink-11 a Ink-21 pudieron curarse completamente en 3 pasadas a 30 m/min. No está claro por qué la tinta de inyección Ink-1 carente tensioactivo de silicona necesitó 5 pasadas del LED UV de 8 W y las tintas que contenían una gran cantidad de tensioactivo de silicona no polimerizable necesitaron de 6 a 8 pasadas del LED UV de 8 W,

En la Tabla 6 puede observarse que basta con una pequeña cantidad de aproximadamente 0,3 a 0,5% en peso de tensioactivo de silicona para reducir drásticamente la tensión superficial de las tintas de inyección curables por radiación UV. No existe motivo alguno para añadir tensioactivo de silicona por encima de un 0,50% en peso, ya que la tensión superficial permanece constante.

5

Evaluación y resultados

El recubrimiento y el curado de todas las tintas de inyección curables por radiación se llevaron a cabo de la misma manera. Un sustrato PP-1 se recubrió con una tinta de inyección curable por radiación utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. La muestra recubierta se curó completamente utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D) que transportó las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. La calidad de adhesión se evaluó por ensayo con moneda.

10

15

En una segunda pasada, las mismas tintas de inyección curables por radiación se ensayaron en cuanto a su calidad de adhesión, excepto que las tintas de inyección se aplicaron y se curaron sobre un sustrato PP-1 que había sido tratado con plasma antes de realizar el recubrimiento.

20

El tratamiento de plasma se realizó pasando manualmente los sustratos por un plasma atmosférico. El dispositivo consistió en un generador FG 3001 y una tobera rotativa de plasma RP1004 de la empresa Plasmatrete.

25

El resultado del ensayo con moneda para cada tinta de inyección se comparó con la calidad de adhesión de la misma tinta de inyección aplicada sobre el sustrato que no recibió un tratamiento de plasma para ver si podía observarse alguna mejora adicional en la adhesión. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

Tinta de inyección	Tensioactivo de silicona		Calidad de adhesión	
	Acrilatado	No acrilatado	Ensayo con moneda	Mejora con tratamiento plasma
Ink-1	---	---	NOK	No
Ink-2	10,00	---	OK	Sí
Ink-3	10,00	0,03	OK	No
Ink-9	---	5,00	NOK	No
Ink-10	---	10,00	NOK	No
Ink-14	1,00	---	NOK	No
Ink-15	2,00	---	NOK	No
Ink-16	5,00	---	OK	No
Ink-17	10,00	---	OK	Sí
Ink-23	---	5,00	NOK	No
Ink-24	---	10,00	NOK	No

30

Debería resultar evidente a partir de la Tabla 7 que sólo se observa una buena calidad de adhesión si hay presente suficiente tensioactivo de silicona acrilatada en la tinta de inyección. Los tensioactivos de silicona no acrilatada no pudieron garantizar una buena adhesión ni siquiera en un sustrato de polipropileno tratado con plasma.

35

Se imprimieron por inyección de tinta las tintas de inyección Ink-1, Ink-2, Ink-3, Ink-16 e Ink-17 sobre una bolsa para terapia IV de polipropileno de 250 ml moldeada por soplado llena de una solución isotónica de 0,9% de NaCl en agua destilada con un pH de 5,5, que fue tratada mediante el tratamiento de plasma descrito anteriormente para el sustrato PP-1. Las bolsas para terapia IV impresas se esterilizaron con vapor de agua durante 15 minutos a 121 °C en un autoclave. Las tintas de inyección Ink-2, Ink-3, Ink-16 e Ink-17 que contenían al menos un 5% en peso de un tensioactivo de silicona acrilatada pasaron todas el ensayo con moneda para establecer la calidad de adhesión, mientras que la tinta de inyección Ink-1 lo suspendió.

40

EJEMPLO 2

Este ejemplo enseña que los compuestos que se venden como agentes promotores de la adhesión para tintas

curables por radiación UV no mejoran la adhesión.

Preparación de tintas de inyección

5 La dispersión de pigmento Dispersión K y la dispersión de pigmento Dispersión M se prepararon de la misma manera como en el Ejemplo 1. Todas las tintas de inyección C-1 a C-9 y las tintas de inyección I-1 a I-11 se prepararon de la misma manera mezclando durante 90 minutos los componentes especificados en la Tabla 8. En la Tabla 9 se muestran la cantidad de Tego™ Rad 2100 y la cantidad y el tipo del promotor de adhesión en cada tinta de inyección. La tinta de inyección I-1 contenía una cantidad adicional de 5% en peso de VEEA.

10

Tabla 8

Componente	% en peso
Dispersión K	19,42
Dispersión M	4,89
STAB UV10	0,20
Thioxantoso	22,12
SPEEDCURE™ 7040	5,00
IC819	3,00
VEEA	35,34
Byk™ 333	0,03
Tego™ Rad 2100	véase la Tabla 9
Promotor de adhesión	véase la Tabla 9

Tabla 9

15

Tinta de inyección	Tensioactivo de silicona acrilatado	Promotor de adhesión	
	% en peso de Tego™ Rad 2100	% en peso	Tipo
I-1	5	---	---
I-2	10	---	---
C-1	---	10	Rokracure™ VP4889
I-3	5	5	Rokracure™ VP4889
C-2	---	10	Rokracure™ VP 4864
I-4	5	5	Rokracure™ VP 4864
C-3	---	10	Ebecryl™ Leo 10553
I-5	5	5	Ebecryl™ Leo 10553
C-4	---	10	SR455LM
I-6	5	5	SR455LM
C-5	---	10	SR415
I-7	5	5	SR415
C-6	---	10	M286
I-8	5	5	M286
C-7	---	10	Rokracure™ 6000
I-9	5	5	Rokracure™ 6000
C-8	---	10	CN UVP210
I-10	5	5	CN UVP210

## ES 2 594 128 T3

C-9	---	10	Ebecryl™ 113
I-11	5	5	Ebecryl™ 113

Todas las tintas de inyección C-1 a C-9 y las tintas de inyección I-1 a I-11 de la Tabla 9 tenían una tensión superficial de entre 22 y 25 mN.m y una viscosidad de menos de 30 mPa.s a una temperatura de 25°C y a una velocidad de cizallamiento de 1,000 s<sup>-1</sup>.

5 Las tintas de inyección C-1 a C-9 y las tintas de inyección I-1 a I-11 se comprobaron de la misma manera como en el EJEMPLO 1, excepto que se usó un LED de tipo Phoseon 12W 395 nm colocado a una distancia de 4,5 mm. Las tintas de inyección C-1 a C-9 y las tintas de inyección I-1 a I-11 resultaron ser completamente curadas en 2 pasos a 30 m/min.

10 Las tintas de inyección C-1 a C-9 y las tintas de inyección I-1 a I-11 fueron impresas por inyección de tinta sobre una bolsa para terapia IV de polipropileno de 250 ml moldeada por soplado y tratada con plasma, llena de una solución isotónica de 0,9% de NaCl en agua destilada y ensayada en cuanto a la adhesión mediante el ensayo con cinta, después de esterilizar con vapor de agua las bolsas para terapia IV durante 15 minutos a 121°C en un autoclave.  
15 Los resultados del ensayo de adhesión con cinta se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10

Tinta de inyección	Ensayo de adhesión con cinta
I-1	0
I-2	0
C-1	5
I-3	0
C-2	5
I-4	0
C-3	4
I-5	0
C-4	3
I-6	0
C-5	1
I-7	0
C-6	2
I-8	0
C-7	3
I-9	0
C-8	3
I-10	0
C-9	2
I-11	0

20 Debería resultar evidente a partir de la Tabla 10 que ninguno de los agentes promotores de la adhesión fue capaces de mejorar la calidad de adhesión. Sin embargo, si se sustituye la mitad del agente promotor de la adhesión por un tensioactivo de silicona acrilatada, se observa una calidad de adhesión perfeccionada.

25 Las tintas de inyección que contenían un 10% en peso del tensioactivo de silicona acrilatada o un 10% en peso del agente promotor de la adhesión fueron ensayadas en cuanto a la calidad de adhesión sobre tres sustratos de polipropileno, o bien sin tratar o bien tratados con plasma, de la misma manera que la descrita anteriormente. Los resultados del ensayo de adhesión con cinta se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11

Tinta de inyección	PP-1 no tratado	PP-1 tratado con plasma	PP-2 tratado con plasma
I-2	0	0	0
C-1	5	5	4
C-2	5	4	4
C-3	4	3	1
C-4	4	3	2
C-5	4	2	1
C-6	3	3	1
C-7	4	5	4
C-8	4	1	2
C-9	4	2	1

5 La Tabla 11 muestra que sólo la tinta de inyección I-1 presentó una mejor calidad de adhesión sobre los tres sustratos de polipropileno ensayados.

También se ensayó la tinta de inyección I-2 sobre un sustrato de tereftalato de polietileno APET de la misma manera que se hizo anteriormente para los sustratos de polipropileno pero sin un tratamiento de plasma. El ensayo de adhesión con cinta tuvo como resultado un valor de evaluación igual a "0", es decir, una adhesión perfecta.

### 10 EJEMPLO 3

A la hora de imprimir sobre, por ejemplo, las bolsas de perfusión empleadas en los Ejemplos 1 y 2, es imprescindible que no se acumulen niveles o se acumulen niveles aceptables de compuestos migrables de la tinta de inyección en la solución isotónica. Este ejemplo ilustra cómo pueden prepararse tintas de inyección curables por radiación según la invención que estén dentro de los límites establecidos por las legislaciones aplicables tales como la Ordenanza Suiza SR 817.023.21 sobre objetos y materiales.

### 20 Preparación de tinta de inyección

Se llenó una bolsa para terapia IV de polipropileno de 250 ml moldeada por soplado con una solución isotónica de cloruro de sodio (0,9%, pH = 5.5). Primero, la bolsa llena se trató con plasma empleando un plasma atmosférico (Plasmatreat) y, luego, fue impresa con la composición de tinta Ink-3 utilizando un cabezal de piezoimpresión Konica Minolta 512 M en 3 dpd a 24 m/modelo de inversión. La tinta se curó mediante dos lámparas LED Phoseon 395 nm de 8W a una velocidad de 30 m/min. Posteriormente, la bolsa impresa fue esterilizada en un autoclave durante 20 minutos. La cantidad de tinta sobre la bolsa cubrió un 16% de su superficie.

Se realizó un análisis de los compuestos migrantes por HPLC-UV y/o LC-MS-(MS). DB162, BYK™ 333 y los pigmentos no fueron analizados puesto que no son proclives a migrar debido a su tamaño. En la Tabla 12 se recoge el método de análisis y detección empleado para cada compuesto.

Tabla 12

Compuesto	Método de análisis	Longitud de onda o m/z de detección
VEEA	HPLC-UV	204 nm
Genorad™ 16	HPLC-UV	220-280-290 nm
STAB UV10	HPLC-UV	240 nm
SPEEDCURE™ 7040	LCMS	m/z 600-900
Quinasyn	HPLC-UV	312 nm
Omnipol™ TX	HPLC-UV	254 nm
	LCMS	m/z 600-800

## ES 2 594 128 T3

IC819	HPLC-UV	234 nm
Tego™ Rad 2100	LCMSMS	m/z 600-900
DB162	ninguno	polimérico
BYK™ 333	ninguno	polimérico
Special Black™ 550	ninguno	pigmento
Chromphtal™ Jet Magenta	ninguno	pigmento
Sun Fast™ Blue 15:4	ninguno	pigmento

### Evaluación y resultados

#### Método HPLC-UV

- 5 Se inyectó una muestra de 100 µm en HPLC para cuantificar los distintos compuestos de tinta sin dar ningún paso de dilución y/o de concentración adicional (salvo para Cupferron™ Al, un compuesto de Genorad™ 16: enriquecimiento en un factor de 10 realizado en una columna C18 de 6 ml).
- 10 El método cromatográfico hizo uso de una columna Altima™ C18 5µm (150 x 3,2 mm) fabricada por Alltech. Se aplicó un caudal de 0,5 ml/min a una temperatura de 40 °C.
- 15 Tal y como se muestra en la Tabla 13, en el método HPLC utilizado para todas las muestras se aplicó un gradiente con un tiempo de fin de ejecución de 38 minutos, en el que un eluyente A fue agua y un eluyente B fue acetonitrilo. El método de detección fue la detección por red de diodos UV (DAD).

Tabla 13

Tiempo (min)	% eluyente A	% eluyente B
0	55	45
6	55	45
11	0	100 (gradiente lineal)
30	0	100
31	55	45
38	55	45

- 20 Las cantidades migradas de los distintos compuestos de tinta fueron evaluadas añadiendo 10 ppb de cada compuesto de tinta a una disolución isotónica de cloruro de sodio idéntica procedente de una bolsa tratada con calor y no impresa. Se considera que 10 ppb es el umbral seguro de migración específica para cualquier compuesto no CMR, independientemente de la disponibilidad de datos toxicológicos. La cantidad migrada de cada compuesto se expresa en microgramos por kilogramo de solución isotónica (ppb). La cantidad migrada desde el área total a la solución de 250 ml expresada en µg fue recalculada para un 1 Kg.

#### Método LC-MS

- 30 Se inyectó una muestra de 25 µl sin diluir en una columna de HPLC. Los ingredientes de tinta fueron detectados mediante detección ESI-MS.
- Para el método cromatográfico se utilizó una columna Altima™ C18 5µm (150 x 3.0 mm) fabricada por Alltech. Se aplicó un caudal de 0,35 ml/min a una temperatura de 40 °C.
- 35 Tal y como se mostró anteriormente en la Tabla 13, en el método HPLC utilizado para todas las muestras se aplicó un gradiente con un tiempo de fin de ejecución de 38 minutos, en el que un eluyente A fue agua y un eluyente B fue acetonitrilo.
- 40 Los resultados de migración específicos expresados en ppb encontrados en la solución isotónica se muestran en la Tabla 14. El valor "< 10" significa que no pudieron detectarse los compuestos y que, si aún así estuviesen presentes, sería por debajo de 10 ppb.

Tabla 14

Compuesto	ppb (microgramos/litros de agua)
VEEA	1
Genorad™ 16	< 10
Irgastab™ UV 10	< 10
Speedcure™ 7040	< 10
QAD	< 10
Omnipol™ TX	0-5
Irgacure™ 819	< 10
Tego™ Rad 2100	< 10
DB162	polimérico
BYK™ 333	polimérico
Special Black™ 550	pigmento
Chromphthal™ Jet Magenta	pigmento
Sun Fast™ Blue 15:4	pigmento

5 Resulta evidente a partir de la Tabla 14 que todos los compuestos permanecieron por debajo del umbral de 10 ppb. Cabe mencionarse que varios compuestos tienen límites migratorios específicos permisibles por encima del umbral de 10 ppb, tal y como se describe, por ejemplo, en la Ordenanza Suiza SR 817.023.21 sobre objetos y materiales.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Tinta de inyección curable por radiación para impresión por inyección de tinta sobre materiales de envasado para alimentos y compuestos y líquidos farmacéuticos, en la que la tinta de inyección curable por radiación que tiene una viscosidad inferior a 30 mPa.s a 25°C y a una velocidad de cizallamiento de  $1.000 \text{ s}^{-1}$  incluye un fotoiniciador de tioxantona polimerizable o polimérico,
- 10 un acrilato de viniléter y un fotoiniciador de polimerización basado en óxido de acilfosfina.
2. Tinta de inyección curable por radiación según la reivindicación 1, en la que el fotoiniciador de polimerización basado en óxido de acilfosfina es un un fotoiniciador de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina.
- 15 3. Tinta de inyección curable por radiación según la reivindicación 1 o 2, en la que la tinta de inyección curable por radiación incluye un tensioactivo de silicona (met)acrilatada en una cantidad de al menos un 5% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación.
- 20 4. Método de impresión por inyección de tinta industrial que comprende los pasos de:  
a) proyectar por chorro una tinta de inyección curable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 sobre materiales de envasado para alimentos y compuestos y líquidos farmacéuticos, y  
b) curar la tinta de inyección curable por radiación mediante radiación UV.

1/1

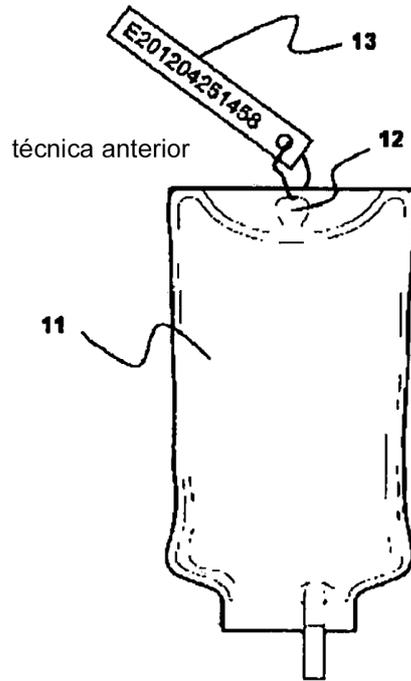


Fig. 1

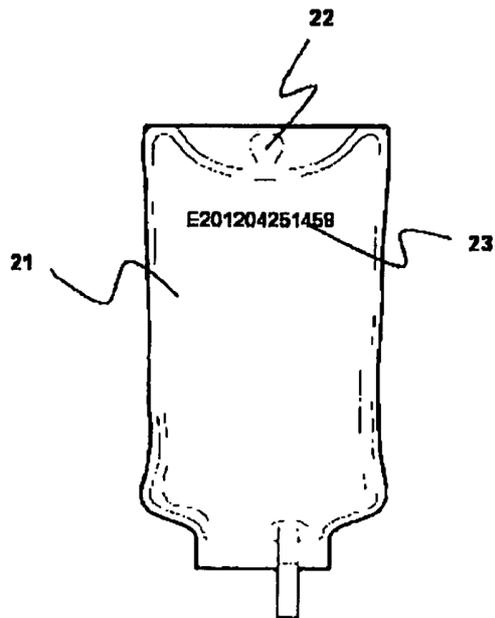


Fig. 2