

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 150**

51 Int. Cl.:

C07D 335/10 (2006.01)

C08F 220/26 (2006.01)

C07D 335/12 (2006.01)

C09D 11/00 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2012** **E 12175728 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016** **EP 2684876**

54 Título: **Tioxantonas polimerizables**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.03.2017

73 Titular/es:
AGFA GRAPHICS N.V. (100.0%)
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

72 Inventor/es:
LOCCUFIER, JOHAN

74 Agente/Representante:
TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 606 150 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

Tioxantonas polimerizables

5 Campo de la invención

La presente invención hace referencia a tioxantonas polimerizables específicamente sustituidas que tienen una alta reactividad a una exposición a la luz LED y una estabilidad térmica aumentada.

10 Antecedentes de la invención

En la impresión de envases en tiradas cortas se está yendo de las técnicas de impresión convencionales, tales como la impresión offset, a la impresión digital, siendo la inyección de tinta una de las tecnologías preferidas. En la impresión por inyección de tinta, gotas minúsculas de tinta se proyectan directamente sobre una superficie receptora de tinta sin que haya contacto físico entre el dispositivo de impresión y el receptor de tinta. El dispositivo de impresión almacena los datos de impresión electrónicamente y controla un mecanismo para eyectar las gotas a modo de imagen sobre un receptor de tinta. Dentro de la inyección de tinta para la impresión digital de envases, está teniendo lugar una evidente evolución hacia una mayor calidad de imagen y velocidades de impresión más elevadas, en conjunción con el curado LED. Para satisfacer estos requisitos, se hace necesario diseñar un nuevo cabezal de impresión. Estos cabezales de impresión requieren un diseño de tinta específico, ya que sólo pueden funcionar con tintas de muy baja viscosidad. Las tintas para la impresión digital de envases en tiradas cortas, a alta velocidad y con una resolución elevada tienen que reunir una baja viscosidad, propiedades reducidas de migración tras el curado y una sensibilidad elevada a la exposición a la luz LED.

25 Se sabe que los fotoiniciadores poliméricos mejoran las malas propiedades migratorias tras el curado, pero que también aumentan la viscosidad. Hasta los fotoiniciadores poliméricos con un diseño compact, tales como los fotoiniciadores hiperramificados divulgados en el documento EP **1616921** A (AGFA), aumentan demasiado la viscosidad de composiciones curables por radiación para los nuevos diseños de cabezal de impresión.

30 Los fotoiniciadores polimerizables también son conocidos para mejorar las propiedades reducidas de migración tras el curado. Por ejemplo, en el documento EP **2161264** A (AGFA) se divulgan fotoiniciadores polimerizables Norrish tipo II que comprendan un grupo benzofenona o un grupo tioxantona en tintas de inyección que presentan cantidades extraíbles reducidas de los fotoiniciadores y de sus residuos tras el curado.

35 Tioxantonas adecuadas para composiciones curables por radiación de baja migración se han también divulgado en EP **2444429** A (AGFA), EP **2199273** A (AGFA), GB **2454579** (LAMBSON), WO **03/033492** A (COATES BROTHERS), JP **2004224993** A (NIPPON KAYAKU) y EP **2246330** A (SIEGWERK).

40 Para conseguir una sensibilidad elevada a la exposición a la radiación UV-LED, preferiblemente a la exposición a la luz LED de 395 nm, se requieren fotoiniciadores batocrómicos. Las tioxantonas son conocidas por ser fotoiniciadores particularmente preferidos para la exposición a la luz LED.

45 Sin embargo, se ha observado que, en composiciones curables por radiación de muy baja viscosidad, el tipo de fotoiniciador polimerizable también influye en la estabilidad térmica y en la duración en almacenaje, especialmente cuando presentan una velocidad de curado mejorada. Las fluctuaciones de la viscosidad tienen un gran impacto sobre el rendimiento de inyección y la fiabilidad de los nuevos cabezales de impresión que trabajan con tintas de inyección de muy baja viscosidad.

50 Por lo tanto, todavía son necesarios fotoiniciadores muy reactivos, especialmente para el curado por LED, con un rendimiento mejorado en cuanto a la estabilidad en formulaciones curables por radiación.

Resumen de la invención

55 Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, realizaciones preferidas de la presente invención proporcionan una tioxantona polimerizable tal y como se define en la reivindicación 1.

60 Sorprendentemente, se descubrió que con la inclusión de un grupo amido en una posición específica en el resto tioxantona no sólo se obtenía una velocidad de curado mejorada, sino también una estabilidad térmica mejorada, de la composición curable por radiación. Una posible explicación de la mejora de la velocidad de curado es la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular entre el oxígeno del grupo éter en el anillo tioxantona y el hidrógeno del grupo amido. No obstante, no se sabe cómo ni por qué mejora la estabilidad térmica.

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

65 Definiciones

5 El término "alquilo" hace referencia a todas las variantes posibles de cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir para 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. El término "alquilo" incluye un grupo alcarilo, es decir un grupo alquilo arilado, en el que un grupo arilo es sustituido para un átomo de hidrógeno del grupo alquilo. Salvo que se especifique lo contrario, el grupo alquilo es preferiblemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que incluye 1 a 15 átomos de carbono, pero es preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₆ o un grupo alcarilo. El grupo arilo en el grupo alcarilo es preferiblemente un grupo fenilo sustituido o no sustituido.

10 Salvo que se especifique lo contrario, el término "alquenilo" es preferiblemente un grupo alquenilo sustituido o no sustituido que incluye 1 a 15 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquenilo C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, el término "alquinilo" es un grupo alquinilo sustituido o no sustituido que incluye 1 a 15 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alquinilo C₁ a C₆.

15 Salvo que se especifique lo contrario, el término "arilo" es preferiblemente un grupo arilo sustituido o no sustituido que incluye 6 a 15 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo fenilo o un grupo naftilo. El término "arilo" incluye un grupo aralquilo que es un grupo arilo, preferiblemente un grupo fenilo o un grupo naftilo, sustituido preferiblemente por uno, dos, tres o más grupos alquilo C₁ a C₆.

20 Salvo que se especifique lo contrario, el término "heteroarilo" es preferiblemente un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido que incluye 6 a 15 átomos de carbono, más preferiblemente un anillo de 5 o 6 miembros sustituido por uno, dos, tres o más átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno, átomos de azufre, átomos de selenio o combinaciones de los mismos.

25 Salvo que se especifique lo contrario, el término "alcoxi" es preferiblemente un grupo alcoxi sustituido o no sustituido que incluye 1 a 15 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alcoxi C₁ a C₆ y lo más preferiblemente un grupo metoxi o un grupo etoxi.

30 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido, un grupo alquenilo sustituido, un grupo alquinilo 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 metílico, éster etílico, amida, metoxi, etoxi, tioéter, cetona, aldehído, sulfóxido, sulfona, éster de sulfonato, sulfonamida, -Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN y -NO₂.

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

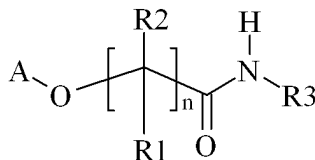
El término "monómero polifuncional" hace referencia a un monómero que comprende dos, tres o más grupos polimerizables, por ejemplo dos grupos acrilato y un grupo éter vinílico.

40

Descripción de realizaciones

Tioxantonas polimerizables

45 La tioxantona polimerizable según un primer aspecto de la presente invención es un compuesto según la Fórmula (I):



Fórmula (I),

50 en la que A representa una porción de tioxantona, R1 y R2 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo, n representa 1 o 2 y R3 representa una porción que comprende al menos un grupo polimerizable por radicales libres seleccionado del grupo que consta de un acrilato, un metacrilato, una acrilamida, una metacrilamida, un grupo estireno, un maleato, un fumarato, un itaconato, un éter vinílico, un éster vinílico, un éter alílico y un éster alílico.

55 En una realización preferida R1 y R2 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo sustituido o no sustituido.

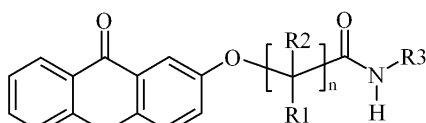
60 En una realización más preferida, R1 y R2 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, prefiriéndose en particular un átomo de hidrógeno. En una realización preferida, R1 y R2 representan ambos un átomo de hidrógeno.

En una realización preferida, dicho grupo polimerizable por radicales libres se selecciona del grupo que consta de un acrilato y un metacrilato, prefiriéndose en particular un acrilato.

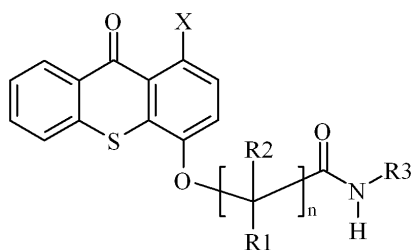
5 En una realización preferida n es igual a 1.

En una realización aún más preferida, las tioxantonas polimerizables según la presente invención incluyen al menos dos grupos polimerizables por radicales libres seleccionados del grupo que consta de un acrilato, un metacrilato, una acrilamida, una metacrilamida, un grupo estireno, un maleato, un fumarato, un itaconato, un éter vinílico, un éster vinílico, un éter alílico y un éster alílico, prefiriéndose en particular un acrilato y un metacrilato, siendo lo más preferido un acrilato.

En una realización preferida, la tioxantona polimerizable tiene una estructura según la Fórmula (II) or Fórmula (III):



Fórmula (II),



Fórmula (III),

en la que R1 a R3 tiene el mismo significado que lo mencionado anteriormente para la tioxantona polimerizable según la Fórmula (I) y X se selecciona del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo y un grupo alcoxi.

En una realización más preferida, X representa un halógeno, siendo más preferidos un cloruro y un fluoruro, siendo lo más preferido un fluoruro.

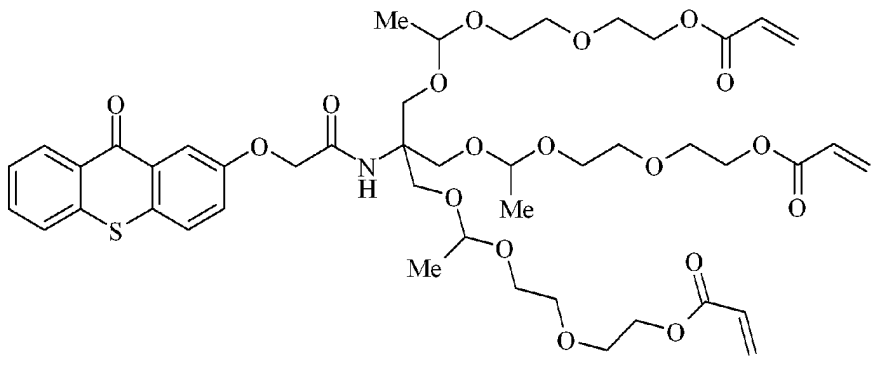
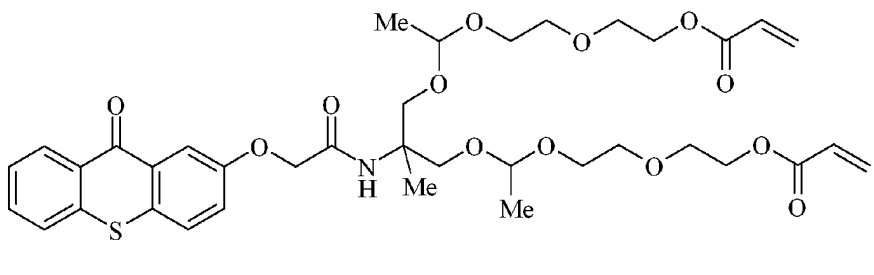
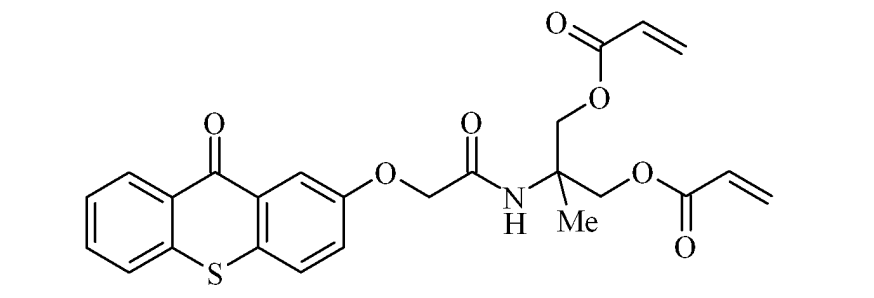
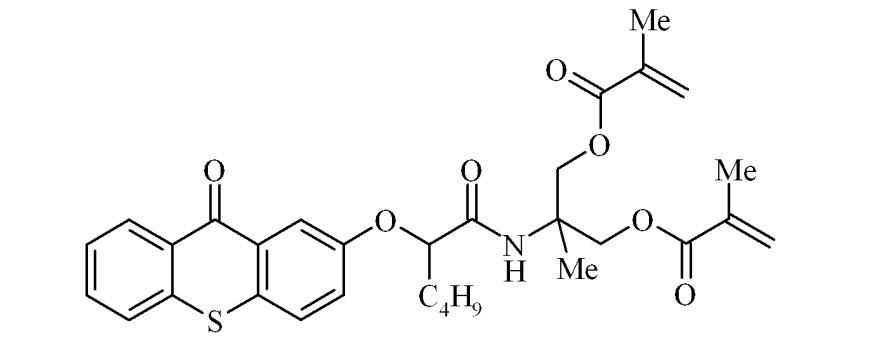
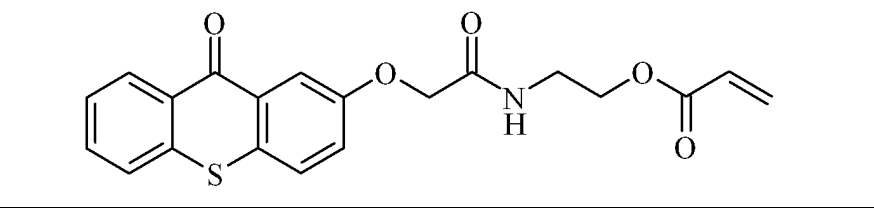
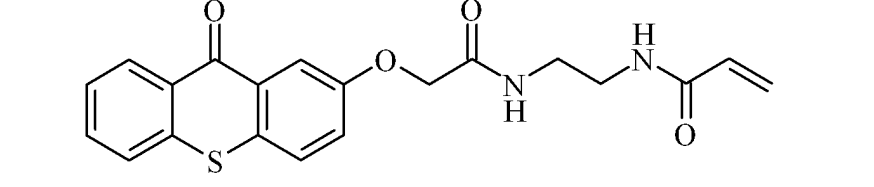
En una realización preferida, la porción R3 de la tioxantona polimerizable incluye dos o tres grupos polimerizables por radicales libres, preferiblemente seleccionados independientemente del grupo que consta de un acrilato y un metacrilato, más preferiblemente los dos o tres grupos polimerizables por radicales libres son un grupo acrilato.

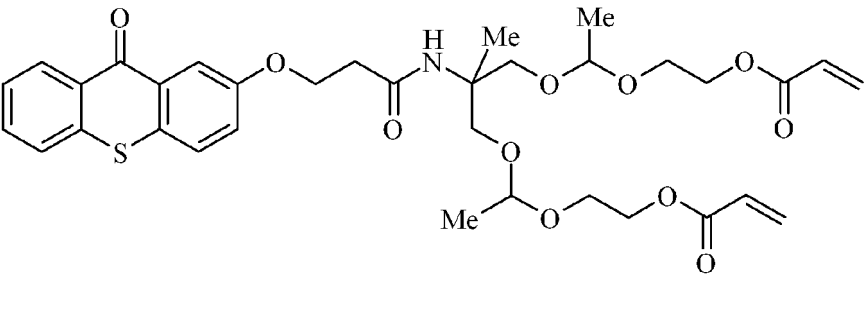
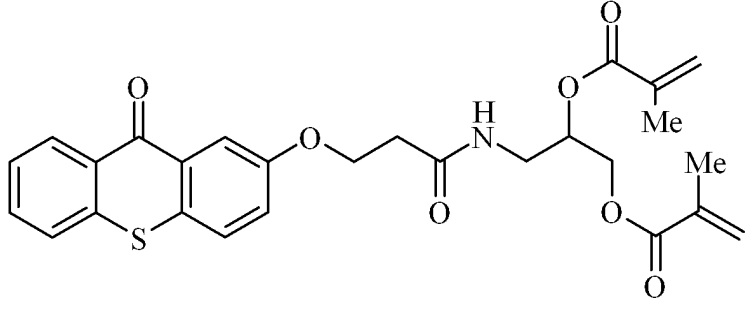
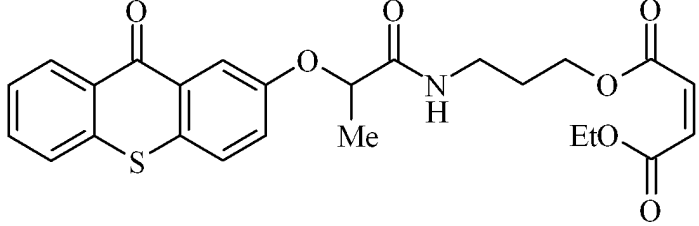
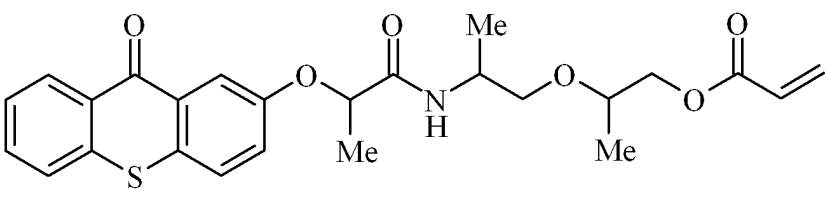
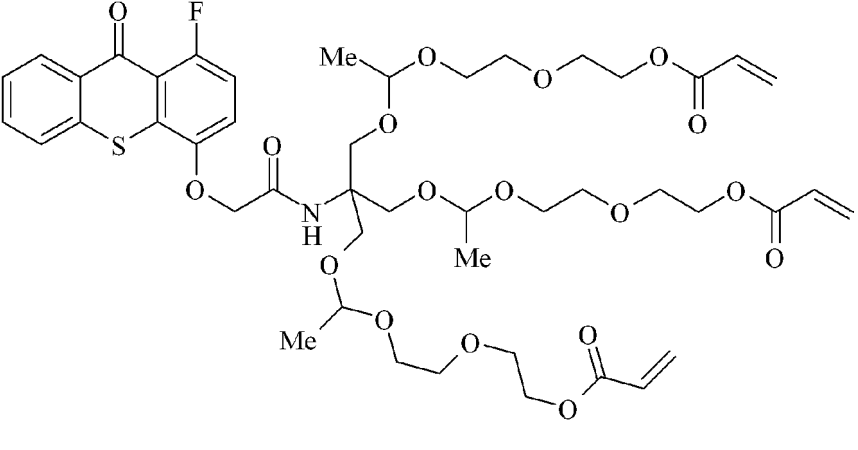
La porción R3 contiene preferiblemente no más de 4 a 80 átomos de carbono, más preferiblemente 7 a 60 átomos de carbono lo más preferiblemente 8 a 50 átomos de carbono. Por lo general, es posible obtener una viscosidad más baja reduciendo la cantidad de átomos de carbono en la porción R3. Los átomos a través de los cuales dichos uno, dos, tres o más grupos polimerizables por radicales libres están enlazados al grupo amida pueden constar de átomos de carbono o pueden incluir uno o más heteroátomos, preferiblemente uno o más átomos de oxígeno. En una realización preferida, la porción R3 incluye uno o más grupos etilenoxi o propilenoxi.

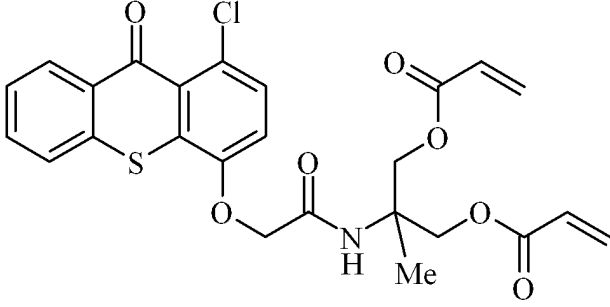
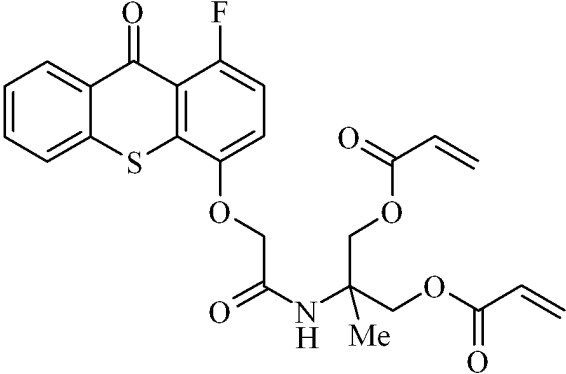
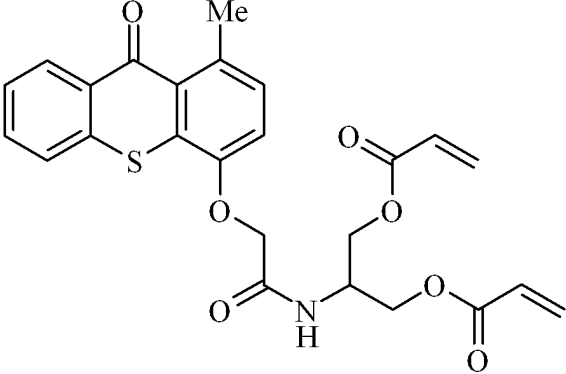
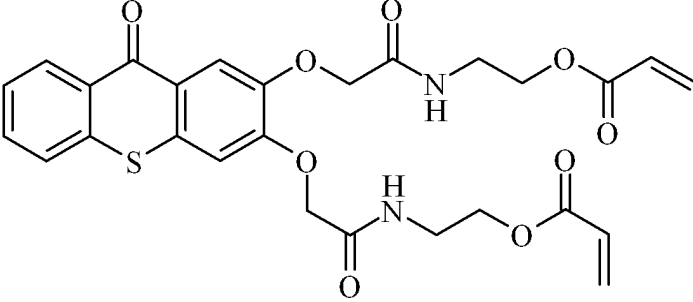
Todas las realizaciones preferidas mencionadas anteriormente pueden combinarse, por ejemplo, la tioxantona polimerizable puede comprender dos o tres grupos acrilato, tener un valor de n igual a 1 y R1 y R2 representan ambos un átomo de hidrógeno.

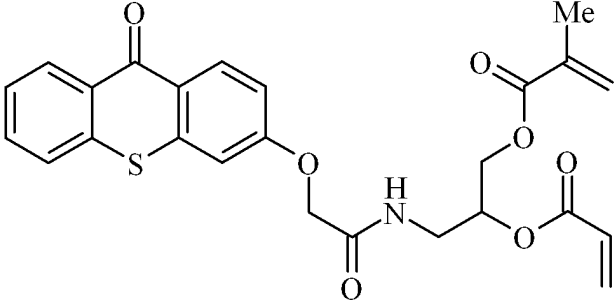
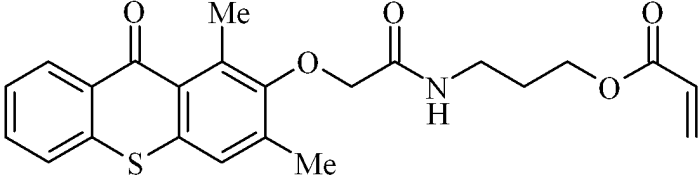
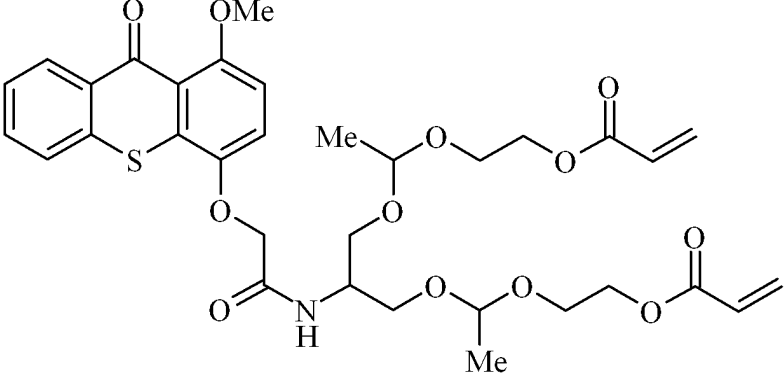
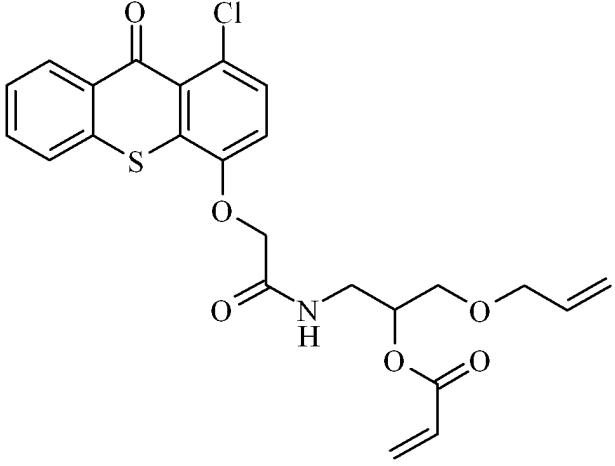
En la Tabla 1 se listan ejemplos preferidos de tioxantonas polimerizables según la presente invención, sin limitarse a los mismos.

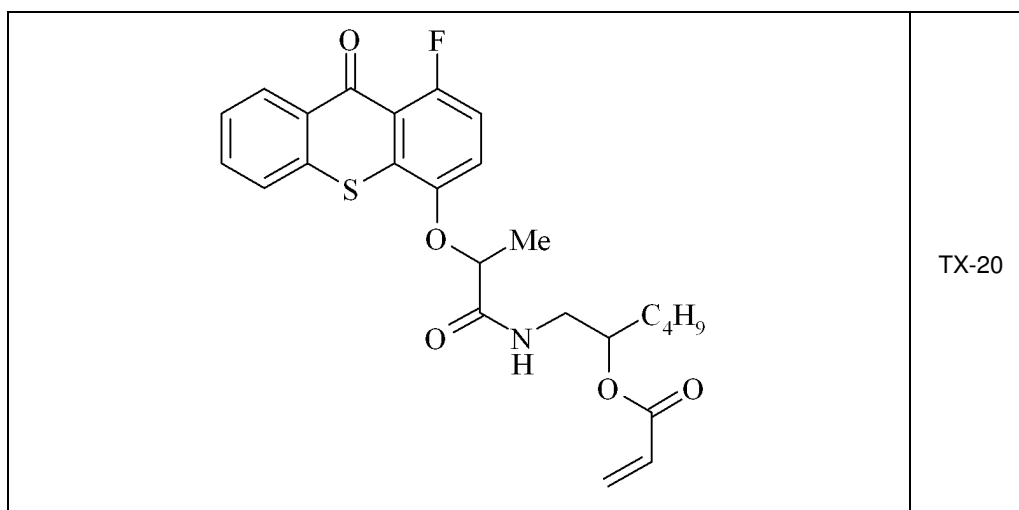
Tabla 1

	TX-1
	TX-2
	TX-3
	TX-4
	TX-5
	TX-6

	TX-7
	TX-8
	TX-9
	TX-10
	TX-11

	<p>TX-12</p>
	<p>TX-13</p>
	<p>TX-14</p>
	<p>TX-15</p>

 <chem>CC(=C)OC(=O)OCCNC(=O)COc1ccc2c(c1)sc(=O)c2=O</chem>	TX-16
 <chem>CC(=C)OC(=O)OCCNC(=O)COc1c(C)c(C)c2c(c1)sc(=O)c2=O</chem>	TX-17
 <chem>CC(=C)OC(=O)OCCOC(C)OCCNC(=O)COc1c(OC)c2c(c1)sc(=O)c2=O</chem>	TX-18
 <chem>CC(=C)OC(=O)OCCNC(=O)COc1c(Cl)c2c(c1)sc(=O)c2=O</chem>	TX-19



Las tioxantonas polimerizables pueden prepararse por métodos de síntesis sencillos bien conocidos por los expertos en el arte. En aras de la exhaustividad, la preparación de algunos de los fotoiniciadores de tioxantona polimerizable se ha ilustrado, a modo de ejemplo, en el Ejemplo 1.

5

Composiciones curables por radiación

La tioxantona polimerizable puede usarse en cualquier composición curable por radiación, pero se utiliza ventajosamente para preparar composiciones curables por radiación de baja viscosidad tales como las tintas de inyección y las tintas flexográficas.

10

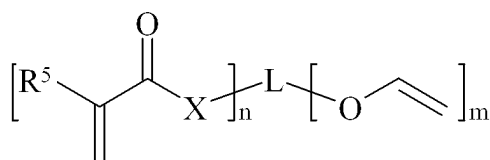
En una realización preferida, la composición curable por radiación es una tinta de inyección que tiene una viscosidad inferior a 15 mPa.s a 40°C y a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s⁻¹.

15

La tioxantona polimerizable puede utilizarse ventajosamente en composiciones curables por radiación para reducir la cantidad de sustancias extraíbles y volátiles tras el curado. Este efecto se observa especialmente para composiciones curables por radiación que contienen monómeros de acrilato de éter vinílico y derivados de los mismos.

En una realización preferida, la composición curable por radiación incluye un monómero según la Fórmula (IV):

20

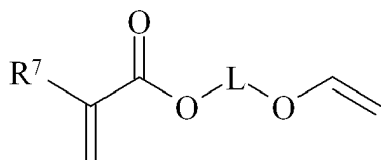


Fórmula (IV),

en la que L representa un grupo de enlace, m y n representan independientemente un número entero del rango de 1 a 5, X representa O, S o NR⁶ y R⁵ y R⁶ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido, con la condición de que, si X = NR⁶, L y R⁶ puedan formar conjuntamente un sistema cíclico.

25

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



Fórmula (V),

30

en la que R⁷ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y L representa un grupo de enlace divalente seleccionado del grupo que consta de un grupo alquilenos sustituido o no sustituido, un grupo alquilenos sustituido o no sustituido, un grupo alquilenos sustituido o no sustituido, un grupo cicloalquilenos sustituido o no sustituido y un grupo alquilenos que comprende éter.

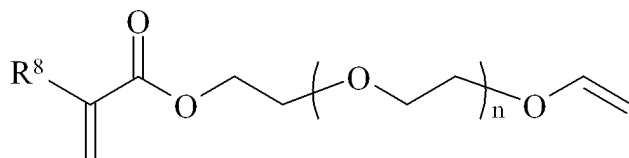
35

En la realización lo más preferida, R⁷ representa un átomo de hidrógeno.

En una realización, se usan preferiblemente composiciones curables por radiación que comprenden al menos un 50% en peso de los monómeros según la Fórmula (V) con respecto a la composición total de monómero, siendo más preferido un 60% en peso y siendo lo más preferido un 70% en peso.

5

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

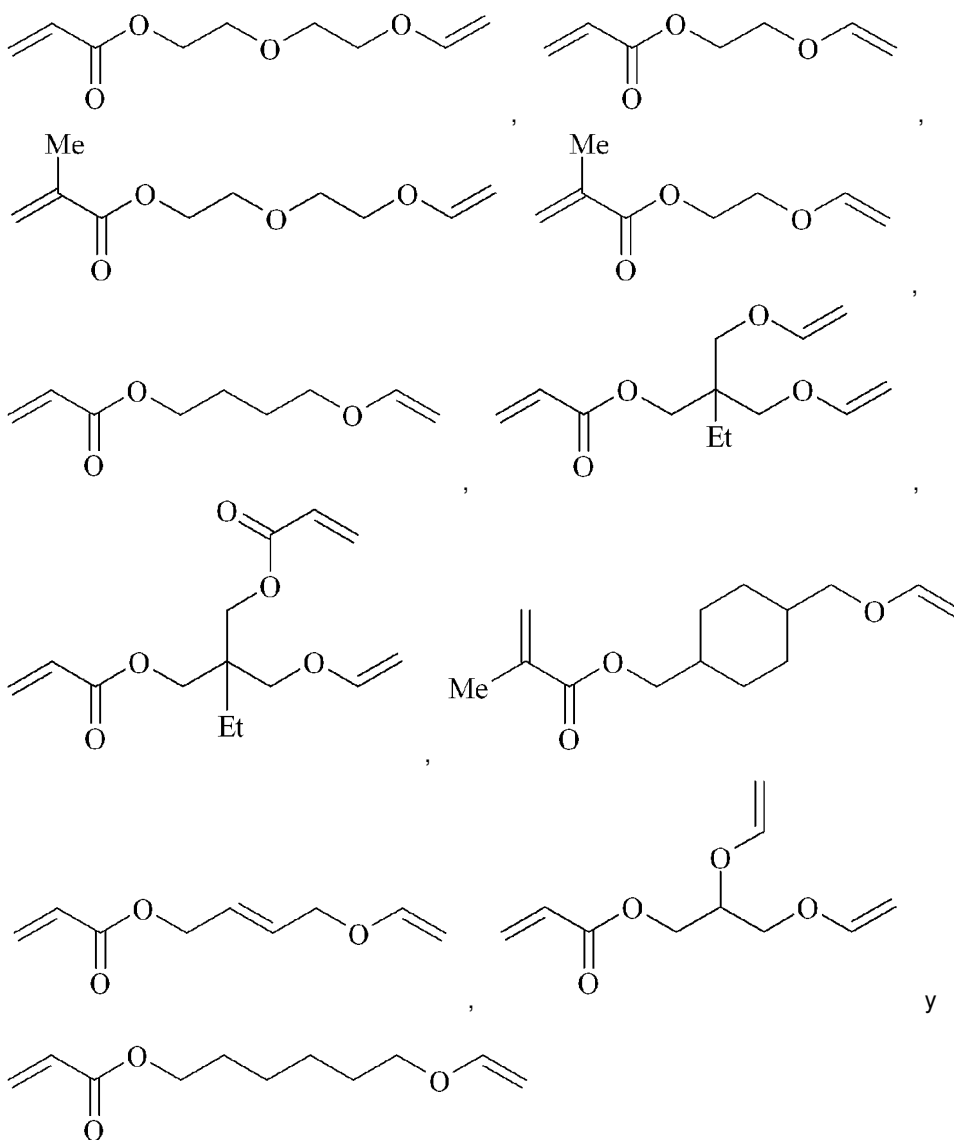


Fórmula (VI),

10 en la que R⁸ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y n representa un número entero del rango de 0 a 4. En la realización lo más preferida, R⁸ representa hidrógeno y n es igual a 1

Ejemplos preferidos incluye

15



20

En la composición curable por radiación puede usarse una única tioxantona polimerizable según la presente invención. Sin embargo, es ventajoso utilizar una mezcla de una o más tioxantonas polimerizables y, opcionalmente, otros fotoiniciadores, preferiblemente fotoiniciadores polimerizables. La ventaja estriba en que se amplía el espectro de

25

absorción de la radiación UV y/o se obtienen efectos sinérgicos entre fotoiniciadores, lo cual acelera la polimerización de los monómeros y oligómeros presentes en la composición curable por radiación. Las tioxantonas son conocidas para su uso como "sensibilizador" en algunas composiciones curables por radiación y también pueden usarse las tioxantonas polimerizables como sensibilizador en tales composiciones curables por radiación.

5

Una cantidad preferida de la tioxantona polimerizable es de entre el 0% en peso y el 50% en peso, más preferiblemente entre el 0,1% en peso y el 20 % en peso y lo más preferiblemente entre el 0,3% en peso y el 15% en peso con respecto al peso total de la composición curable por radiación.

10

La composición curable por radiación puede ser un líquido incoloro, pero incluye preferiblemente al menos un colorante. En el caso de tintas de inyección curables por radiación, una tinta de inyección incolora así puede usarse, por ejemplo, para mejorar la brillantez de una imagen impresa según el método de impresión por inyección de tinta.

15

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

20

Las composiciones y tintas curables por radiación preferiblemente no contienen un componente evaporable, como un disolvente orgánico. Sin embargo, en ocasiones puede resultar ventajoso incorporar una cantidad pequeña de un disolvente orgánico para mejorar la adhesión a la superficie de un sustrato tras el curado por UV. En este caso, la cantidad de disolvente añadida puede encontrarse en cualquier rango que no ocasione problemas de resistencia al disolvente y a compuestos orgánicos volátiles (COV), y es, preferiblemente, de entre el 0,1 y el 10,0% en peso, particularmente preferiblemente de entre el 0,1 y el 5,0% en peso, con respecto al peso total de la composición curable.

25

30

La composición curable por radiación es preferiblemente una tinta de inyección curable por radiación que no incluye un disolvente orgánico o agua.

35

Un conjunto de tintas de inyección curables por radiación por radicales libres comprende al menos dos diferentes tintas de inyección de la presente invención, en el que al menos una tinta de inyección contiene preferiblemente uno o más colorantes, preferiblemente uno o más pigmentos de color.

40

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

45

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

50

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

55

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

60

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

65

Preferiblemente, la tensión superficial estática de la composición o tinta de inyección curable por radiación se encuentra en el rango de alrededor de 20 mN/m a alrededor de 70 mN/m a una temperatura de 25°C, más preferiblemente en el rango de alrededor de 22 mN/m a alrededor de 40 mN/m a una temperatura de 25°C. La tensión superficial estática se mide preferiblemente usando un tensiómetro KRÜSS K9 de KRÜSS GmbH, Alemania, a una temperatura de 25°C tras 60 segundos.

Preferiblemente, la composición curable por radiación tiene una tensión superficial dinámica de no más de 30 mN/m, como medida por tensiometría de presión de burbuja máxima a una edad superficial de 50 ms y a una temperatura 25°C. La tensión superficial dinámica se mide mediante un Bubble Pressure Tensiometer BP2, disponible a través de KRÜSS.

5

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

Otros fotoiniciadores y coiniadores

10

La tioxantona polimerizable según un primer aspecto de la presente invención puede combinarse con uno o más otros iniciadores y/o sinergistas, preferiblemente sinergistas basados en amina. Tanto los fotoiniciadores de tipo I como los de tipo II pueden emplearse en la presente invención solos o combinados. Un iniciador Norrish tipo I es un iniciador que se desdobra tras la excitación produciendo el radical iniciador de forma inmediata. Un iniciador Norrish tipo II es un fotoiniciador que se activa mediante radiación actínica y forma radicales libres por abstracción de hidrógeno a partir de un segundo compuesto que se convierte en el verdadero radical libre iniciador. Este segundo compuesto se denomina coiniador o sinergista de polimerización.

15

20

En una realización preferida, la composición curable por radiación incluye una combinación de la tioxantona polimerizable y uno o más coiniadores de tipo óxido de acilfosfina, opcionalmente combinados adicionalmente con uno o más sinergistas de amina. Tal combinación ha resultado ser muy ventajosa para la velocidad de curado, especialmente en un sistema de fotoiniciación para composiciones curables por LED.

25

En otra realización preferida, la tioxantona polimerizable según la presente invención se usa en combinación con uno o más fotoiniciadores basados en óxido de acilfosfina del grupo que consta de óxido de bis(2,4,6- trimetilbenzoil)-fenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina y éster etílico del ácido 2,4,6-trimetilbenzoil-fenilfosfínico.

30

Entre los fotoiniciadores basados en óxido de acilfosfina adecuados disponibles en el comercio se incluyen Irgacure™ 819, Lucirin™ TPO-L, disponible de BASF, Omnirad™ TPO y Omnirad™ TPO-L de IGM Resins.

35

En una realización preferida, las tioxantonas polimerizables según la presente invención se usan preferiblemente en combinación con al menos un coiniador etilénicamente insaturado, oligomérico, multifuncional o polimerizable, que se selecciona preferiblemente del grupo que consta de aminas terciarias alifáticas y compuestos aromáticos dialquilamino-sustituídos, prefiriéndose compuestos aromáticos dialquilamino-sustituídos, siendo los más preferidos los derivados del ácido 4-dialquilaminobenzoico.

40

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

45

Un fotoiniciador de difusión con impedimento es un fotoiniciador que presenta una movilidad muy inferior en una capa curada de la composición curable que un fotoiniciador monofuncional, como por ejemplo benzofenona. Pueden emplearse varios métodos para reducir la movilidad del fotoiniciador. Uno de ellos consiste en aumentar el peso molecular del fotoiniciador con el fin de reducir la velocidad de difusión, por ejemplo fotoiniciadores poliméricos. Otro de ellos es aumentar su reactividad con el fin de integrarlo en la red de polimerización, por ejemplo, emplear fotoiniciadores multifuncionales (que comprenden 2, 3 o más grupos fotoiniciadores) y fotoiniciadores polimerizables. El fotoiniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente del grupo que consta de fotoiniciadores multifuncionales no poliméricos y fotoiniciadores polimerizables. Los fotoiniciadores di- o multifuncionales no poliméricos comúnmente tienen un peso molecular de entre 300 y 900 Dalton. Los fotoiniciadores monofuncionales no polimerizables con un peso molecular en este rango no son fotoiniciadores de difusión con impedimento. Lo más preferiblemente, el fotoiniciador de difusión con impedimento es un iniciador polimerizable, ya que el efecto sobre el aumento de viscosidad de la composición curable por radiación es mucho menor en comparación con el de otro tipo de iniciadores de difusión con impedimento, tales como los fotoiniciadores poliméricos.

55

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

60

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

65

Fotoiniciadores de difusión con impedimento adecuados son descritos en **EP 2053101 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.

Otros fotoiniciadores polimerizables preferidos son aquellos descritos en los documentos **EP 2065362 A** (AGFA GRAPHICS) y **EP 2161264 A** (AGFA).

5 Coiniciadores de difusión con impedimento preferidos se divulgan en los párrafos [0064] a [0069] del documento **EP 2444429 A** (AGFA).

10 Una cantidad preferida de los otros fotoiniciadores y/o coiniciadores es de entre el 0 y el 50% en peso con respecto al peso total de la composición o tinta de inyección curable por radiación, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 20% en peso con respecto al peso total de la composición o tinta de inyección curable por radiación y lo más preferiblemente de entre el 0,3 y el 15% en peso con respecto al peso total de la composición o tinta de inyección curable por radiación.

Monómeros y oligómeros

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

20 Son monómeros y oligómeros particularmente preferidos aquellos listados en los párrafos [0106] a [0115] del documento EP 1911814 A (AGFA).

25 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.

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

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

40 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 preferidos de tales monómeros.

45 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, 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. Una composición así permite conseguir una impresión por inyección de tinta segura sobre materiales de envasado de alimentos.

50 Los monómeros y oligómeros utilizados en composiciones y 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.

5

La composición y la tinta de inyección curable por radiación contiene preferiblemente entre el 60% en peso y el 95% en peso de compuestos polimerizables, más preferiblemente entre el 70% en peso y el 90% en peso de compuestos polimerizables con respecto al peso total del barniz o de la tinta de inyección curable por radiación. Una tinta de inyección incolora puede incluir hasta el 99% en peso de compuestos polimerizables con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación.

10

Inhibidores

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

15

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

20

El inhibidor es preferiblemente un inhibidor polimerizable.

25

Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización puede reducir la velocidad de curado, es preferible que se determine la cantidad capaz de evitar la polimerización antes del mezclado. Preferiblemente, la cantidad de un inhibidor de polimerización es inferior al 5% en peso con respecto al peso total de la composición o tinta curable por radiación, más preferiblemente inferior al 3% en peso y lo más preferiblemente inferior al 2% en peso con respecto al peso total de la composición o tinta curable por radiación.

30

Colorantes

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

35

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

40

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

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

45

50

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

55

60

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

65

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

5 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 10 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 mismas siguen presentando la posibilidad de extracción en las aplicaciones de envasado de alimentos. El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento se determina con un Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta se diluye con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los ajustes de medición del BI90plus son: 5 ensayos a 23 $^{\circ}\text{C}$, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y 15 gráficos = función de corrección.

Sin embargo, en el caso de dispersiones de pigmento blanco, el diámetro medio en número de partícula del pigmento blanco es preferiblemente de entre 200 y 500 nm, más preferiblemente de entre 220 y 400 nm y lo más preferiblemente de entre 240 y 320 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 20 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 25 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 30 pigmento blanco es preferiblemente un pigmento con un índice de refracción superior a 1,60. Los pigmentos blancos pueden emplearse individualmente o en combinación. Para el pigmento con un índice de refracción superior a 1,60 se emplea preferiblemente dióxido de titanio. Los párrafos [0117] y [0118] del documento WO 2008/074548 (AGFA) describen pigmentos de dióxido de titanio adecuados.

35 Preferiblemente, los pigmentos están presentes en una proporción del 0,01 al 15% en peso, más preferiblemente en una proporción del 0,05 al 10% en peso y lo más preferiblemente en una proporción del 0,1 al 5% en peso con respecto al peso total de la dispersión de pigmento. Para las dispersiones de pigmento blanco, el pigmento blanco está presente, preferiblemente, en una proporción del 3% al 30%, más preferiblemente en una proporción del 5% al 25% en peso con respecto al peso de la dispersión de pigmento. Una proporción inferior al 3% en peso no permite obtener la potencia de 40 cobertura suficiente y normalmente presenta una estabilidad de almacenamiento y una capacidad de eyección muy deficientes.

Dispersantes

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

- 50 • monómeros polimerizados aleatoriamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB),
- monómeros polimerizados según un ordenamiento alternado (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB),
- monómeros polimerizados (ahusados) en gradiente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB),
- 55 • copolímeros de bloque (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAAAABBBBBB) en los que la longitud de bloque de cada uno de los bloques (2, 3, 4, 5 o incluso más) es importante para la capacidad de dispersión del dispersante polimérico,
- copolímeros de injerto (copolímeros de injerto consistentes en una estructura básica polimérica con cadenas laterales poliméricas unidas a la cadena principal), y
- 60 • 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), incorporado al presente documento como referencia específica, se muestra una lista de dispersantes poliméricos adecuados.

65

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.

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

25 El dispersante polimérico se usa, preferiblemente, en una cantidad del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200% en peso y lo más preferiblemente del 50 al 100% en peso con respecto al peso del pigmento.

30 Sinergistas de dispersión

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

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

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

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

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

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

55 Tensioactivos

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

65 Los tensioactivos reducen la tensión superficial de la tinta y así el ángulo de contacto sobre el elemento receptor de tinta, es decir, mejoran así la humectación del elemento receptor de tinta por la tinta. Por otro lado, la tinta eyectable por chorro debe cumplir con un criterio de rendimiento riguroso para expulsarse adecuadamente con precisión y fiabilidad

5 elevadas y durante un periodo de tiempo extendido. Para conseguir la humectación del elemento receptor de tinta por la tinta y un rendimiento de expulsión elevado, típicamente, la tensión superficial de la tinta se reduce por la adición de uno o más tensioactivos. En el caso de tintas de inyección curables, sin embargo, la tensión superficial de la tinta de inyección no se determina sólo por la cantidad y el tipo del tensioactivo, sino también por los compuestos polimerizables, los dispersantes poliméricos y otros aditivos en la composición de tinta.

10 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, dodecibenceno sulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico), aductos de óxido de etileno de un alcohol superior, aductos de óxido de etileno de un alquilfenol, aductos de óxido de etileno de un éster de ácido graso de alcohol polihídrico, aductos de acetilenglicol y de óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, nonilfenil éter de polioxietileno y SURFYNOL™ 104, 104H, 440, 465 y TG, disponible en AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

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

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

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

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

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

40 Preparación de composiciones y tintas pigmentadas curables por radiación

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

50 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

Métodos de impresión por inyección de tinta

Otro aspecto de la presente invención es un método de impresión por inyección de tinta que incluye el paso de aplicar o expulsar por chorro una composición curable por radiación, que incluye la tioxantona polimerizable tal y como se ha descrito anteriormente, sobre un sustrato. La composición curable por radiación puede aplicarse sobre el sustrato por revestimiento o por impresión, p. ej. impresión flexográfica.

La tioxantona polimerizable se usa preferiblemente para iniciar la polimerización de monómeros en una composición curable por radiación utilizando radiación UV con una longitud de onda superior a 360 nm, más preferiblemente con una longitud de onda superior a 380 nm.

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

- a) proporcionar una composición curable por radiación que incluye una tioxantona polimerizable según la presente invención en un dispositivo de impresión por inyección de tinta,
- b) depositar la composición curable por radiación sobre un sustrato mediante el dispositivo de impresión por inyección de tinta, y
- c) curar al menos parcialmente la composición curable por radiación utilizando radiación UV con una longitud de onda superior a 360 nm.

Sustratos

Otro aspecto de la presente invención es un sustrato que comprende una capa curada de la composición curable por radiación que incluye la tioxantona polimerizable como se ha definido anteriormente.

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

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

Dispositivos de impresión por inyección de tinta

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

5

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

10

15

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

20

Dispositivos de curado

25

Las composiciones y tintas de inyección curables por radiación pueden curarse exponiéndolas a radiación actínica, preferiblemente radiación ultravioleta.

30

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

35

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

40

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

45

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

50

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.

55

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

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

60

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

65

Asimismo, es posible curar la imagen utilizando, consecutivamente o simultáneamente, dos fuentes de luz con

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

10 Para facilitar el curado, la impresora de inyección de tinta a menudo incluye una o más unidades de reducción de oxígeno. Las unidades de reducción de oxígeno colocan una manta de nitrógeno u otro gas relativamente inerte (por ejemplo, CO₂) con una posición ajustable y una concentración de gas inerte variable para reducir la concentración de oxígeno en el entorno de curado. Los niveles de oxígeno residual suelen mantenerse en niveles bajos de hasta 200 ppm, aunque generalmente permanecen en un rango de entre 200 ppm y 1200 ppm.

Aplicación industrial

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

20 No obstante, el fotoiniciador polimerizable también puede emplearse en aplicaciones de composiciones y tintas curables por radiación que tengan requisitos menos estrictos sobre extraíbles y volátiles, tales como, por ejemplo, la impresión de cartelería y vallas publicitarias, puesto que aumenta la seguridad del operador a la hora de preparar estos carteles y vallas publicitarias.

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

30 Ejemplos

Materiales

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

Lewatit™ M600 MB es disponible en CLEARTECH INDUSTRIES INC.

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

45 **DB 162** es el polímero aislado de Disperbyk™ 162, suministrado por BYK Chemie como una solución al 40% en una mezcla acetato de 2-metoxi-1-metiletilo, xileno y acetato de n-butilo. El polímero se ha aislado por precipitación con isooctano, seguido de lavado y secado.

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

Sun Fast™ Blue 15:4 es un pigmento C.I. Pigment Blue 15:4 de SUN CHEMICAL.

Symuler™ Brilliant Carmine 6B350SD es un pigmento C.I. Pigment Red 57:1 de SUN CHEMICAL.

50 **Cromophtal™ Yellow LA2** es un pigmento C.I. Pigment Yellow 150 de BASF (CIBA SPECIALTY CHEMICALS).

Mogul™ E es un pigmento de negro de humo, disponible en CABOT CORP.

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

Genorad™ 16 es un estabilizador suministrado por RAHN.

55 **C-DISP**

60 Se preparó una solución al 30% en peso de DB162 en acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)-etilo. Se añadió 1% en peso de Genorad™ 16. A una mezcla de 1,95 kg de acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)-etilo, 2,5 kg de la solución DB162 y 50 g de Genorad™ 16 se le añadieron 1,5 kg de Sun Fast™ Blue 15:4, con agitación en un dispersador DISPERLUX™. Se continuó agitando durante 30 minutos. A continuación se conectó el recipiente a un molino de tipo DYNO™-MILL ECM Poly 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 C-DISP según la Tabla 2 tenía un tamaño medio de partícula de 85 nm.

Tabla 2

Componente	% en peso
Sun Fast™ Blue 15:4	15,0
DB162	15,0
Genorad™ 16	1,0
VEEA	69,0

M-DISP es una dispersión magenta que se prepara como sigue.

0,1 kg de Irgastab™ UV10, 20,85 kg de VEEA y 3,75 kg de EFKA™7701 se mezclaron en un recipiente de 60 l. A continuación se conectó el recipiente a un molino de tipo DYNO™-MILL ECM Poly Mill de la empresa Willy A. Bachofen (Suiza) precargado con 5,3 kg de VEEA 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.) y la mezcla se hizo circular sobre el molino durante 5 minutos y se descargó en el recipiente de 60 l. A continuación se añadieron 7,5 kg de Symuler™ Brilliant Carmine 6B350SD con agitación en un dispersador DISPERLUX™ (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). Se continuó agitando durante 30 minutos. A continuación se reconectó el recipiente al molino y la mezcla se hizo circular sobre el molino durante 4 horas y 10 minutos a una tasa de flujo de 8 l/min. y a una velocidad de rotación en el molino de 14,7 m/s. Durante el procedimiento de molienda, se añadió una cantidad adicional de 3,75 kg de EFKA™ 7701, seguida de la adición de 8,75 kg de VEEA. 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 60 l. La dispersión de pigmento concentrada resultante M-DISP según la Tabla 3 tenía un tamaño medio de partícula de 131 nm.

Tabla 3

Componente	% en peso
Symuler™ Brilliant Carmine 6B350SD	15,0
EFKA™ 7701	15,0
Irgastab™ UV 10	0,2
VEEA	69,8

Y-DISP es una dispersión amarilla que se prepara como sigue.

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 acrilato de VEEA, 2,5 kg de la solución DB162 y 50 g de Genorad™ 16 se le añadieron 1,5 kg de Cromophthal™ Yellow LA2, 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 VEEA 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 Y-DISP según la Tabla 4 tenía un tamaño medio de partícula de 148 nm.

Tabla 4

Componente	% en peso
Cromophthal™ Yellow LA2	15,0
DB162	15,0
Genorad™ 16	1,0
VEEA	69,0

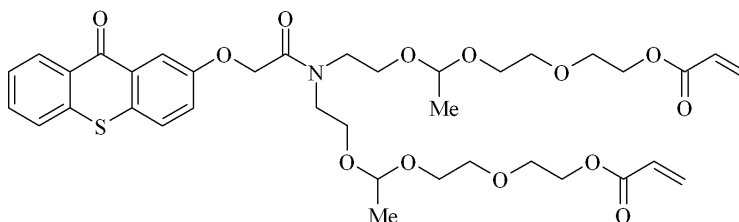
K-DISP es una dispersión negra que se prepara como sigue.

Se preparó una solución al 30% en peso de DB162 en VEEA. 0,1 kg de Irgastab™ UV10, 5,900 kg de VEEA y 12,5 kg de la solución al 30% de DB162 se mezclaron en un recipiente de 60 l. A continuación se conectó el recipiente a un molino de tipo DYNO™-MILL ECM Poly Mill de la empresa Willy A. Bachofen (Suiza) precargado con 5,3 kg de VEEA 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.) y la mezcla se hizo circular sobre el molino durante 5 minutos y se descargó en el recipiente de 60 l. A continuación se añadieron 7,5 kg de Mogul™ E con agitación en un dispersador DISPERLUX™ (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). Se continuó agitando durante 30 minutos. A continuación se reconectó el recipiente al molino y la mezcla se hizo circular sobre el molino durante 3 horas y 57 minutos a una tasa de flujo de 1,5 l/min. y a una velocidad de rotación en el molino de 14,7 m/s. Durante el procedimiento de molienda, se añadió una cantidad adicional de 12,5 kg de la solución al 30% en peso de DB162, seguida de la adición de 6,25 kg de VEEA. 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 60 l. La dispersión de pigmento concentrada resultante L-DISP según la Tabla 5 tenía un tamaño medio de partícula de 127 nm.

Tabla 5

Componente	% en peso
Mogul™ E	15,0
DB162	15,0
Irgastab™ UV10	0,1
VEEA	69,9

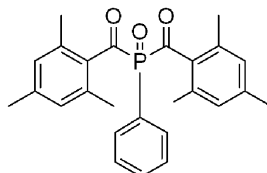
COMPTX-1 es una tioxantona polimerizable que tiene la siguiente estructura:



COMPTX-1 se preparó y se usó como una solución en VEEA como se describe en el Ejemplo 1 del documento **EP 2199273 A** (AGFA).

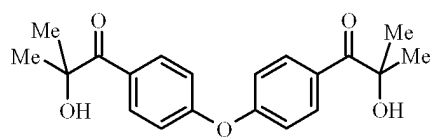
COMPTX-1SOL es una solución al 43% en peso de COMPTX-1 en VEEA. La solución se preparó como sigue. Una mezcla de 144,81 g (0,389 mol) de la amidotioxantona (preparada como se describe en el documento **EP 2199273 A** (AGFA)), 434 g de VEEA y 1,71 g de BHT se calentó a 85°C. A continuación se añadieron 11,11 g de tosilato de poli(vinilpiridinio) reticulado y la reacción se dejó continuar durante 4 horas y 30 minutos a 85°C. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y el catalizador se eliminó por filtración. La solución se usó como tal en el conjunto de tintas comparativo. La concentración de COMPTX-1 se determinó por análisis ¹H-NMR de la solución y resultó ser de 43% en peso.

IC 819 es Irgacure™ 819, un fotoiniciador de óxido de bis-acilfosfina suministrado por BASF y que tiene la siguiente estructura química:

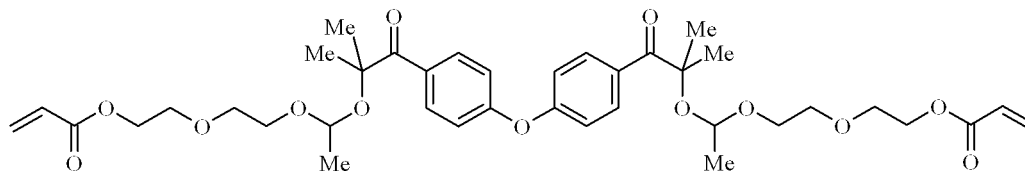


SC7040 es Speedcure™ 7040, un coiniador polimérico suministrado por LAMBSON.

Esacure™ KIP160 es una α-hidroxiketona difuncional disponible en LAMBERTI y que tiene la siguiente estructura química:

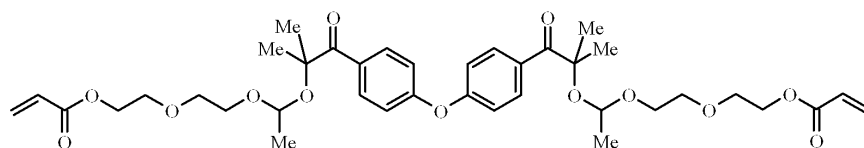
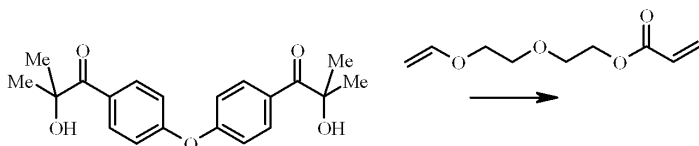


Type-I es un iniciador polimerizable del tipo Norrish I initiator que tiene la siguiente estructura química:



5

Tipo I se preparó como sigue:

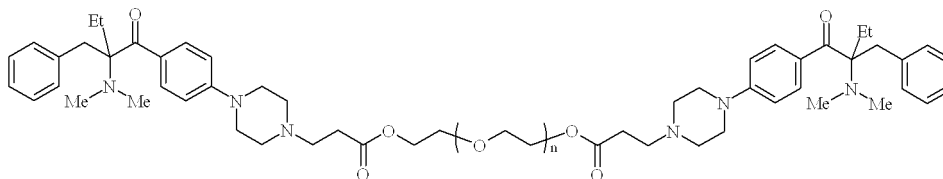


10

Una mezcla de 119,75 g (0,350 mol) de Esacure™ KIP160, 380,10 g de VEEA y 1,54 g d BHT se calentó a 85°C. A continuación se añadieron 9,99 g de tosilato de poli(vinilpiridinio) y la reacción se dejó continuar durante 10 horas a 85°C. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y el catalizador se eliminó por filtración. La solución se usó como tal tanto en el conjunto de tintas de la presente invención como en el conjunto de tintas comparativo. La concentración se determinó por análisis ¹H-NMR de la solución. La concentración de iniciador era de 51,6% en peso.

15

Omnipol™ 910 es un fotoiniciador polimérico, suministrado por IGM, que tiene la siguiente estructura general:



20

DPGDA es diacrilato de dipropilenglicol, disponible en SARTOMER.

Irgastab™ UV 10 es sebacato de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi, disponible en BASF.

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

Stabi-1 es una mezcla que forma un inhibidor de polimerización y que tiene una composición según la Tabla 6:

25

Tabla 6

Componente	% en peso
DPGDA	82,4
p-metoxifenol	4,0
2,6-di-terc-butil-4-metilfenol	10,0
Cupferron™ AL	3,6

UV3510 es Byk™ UV3510, un polidimetilsiloxano modificado con poliéter, suministrado por BYK Chemie GmbH.

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

5 Métodos de medición

1. Velocidad de curado

10 Se recubrió un sustrato PET100 con una composición curable por radiación utilizando un aplicador de barra y una barra
 15 espiral de 10 µm. La muestra recubierta se curó completamente utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado
 con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D) que transportó la muestra bajo la lámpara UV sobre una cinta
 transportadora a una velocidad de 50 m/min. La potencia máxima de la lámpara fue de 1,05 J/cm² y su intensidad
 máxima fue de 5,6 W/cm². El porcentaje de la potencia máxima de la lámpara se ha tomado como una medida de
 velocidad de curado. Cuanto menor sea el número, tanto mayor será la velocidad de curado. Se consideró que una
 muestra estaba totalmente curada cuando al rascarse con un bastoncillo de algodón (Q-tip) no se causó ningún daño
 apreciable a simple vista.

2. Tamaño medio de partícula

20 La determinación del tamaño de partícula de partículas de pigmento en una dispersión de pigmento se realizó mediante
 espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm utilizando un láser de HeNe de 4 mW en
 una muestra diluida de la dispersión de pigmento. Se utilizó el analizador de tamaño de partícula Malvern™ nano-S,
 disponible a través de Goffin-Meyvis.

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

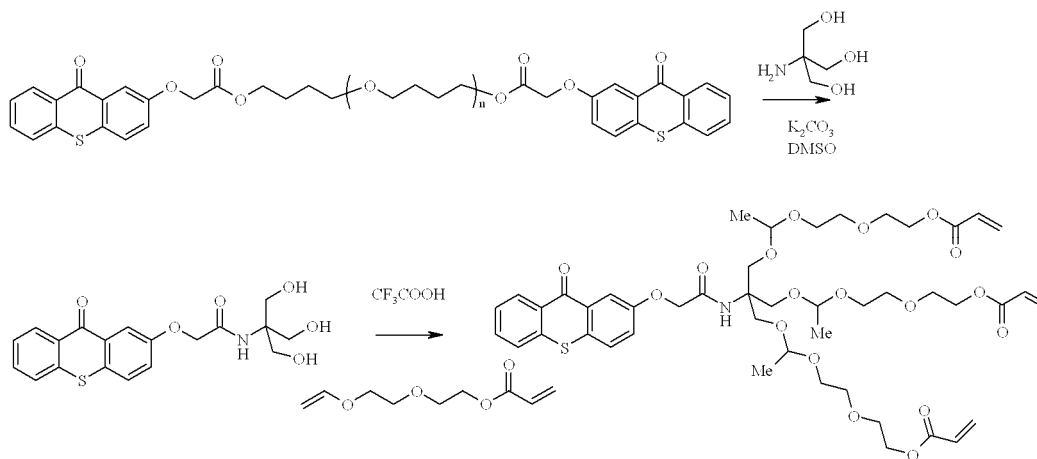
3. Viscosidad

30 La viscosidad de una composición curable por radiación se midió usando un Haake Rotovisco RV1 a 40 °C y a 1.000 s⁻¹.

Ejemplo 1

35 Este ejemplo ilustra cómo pueden prepararse las tioxantonas polimerizables según la presente invención.

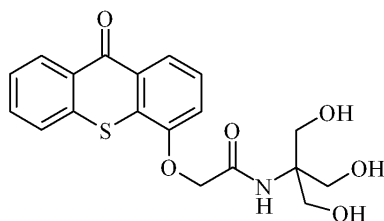
Ejemplo 1a: la síntesis de tioxantona TX-1



40 Etapa 1: la aminólisis de Omnipol™ TX

45 Se disolvieron 395 g de Omnipol™ TX, suministrado por IGM, en 1.850 ml de dimetilsulfóxido. La mezcla de reacción se
 calentó a 60 °C y a continuación se añadieron 363 g (3 mol) de tris(hidroximetil)aminometano y 415 g (3 mol) de
 carbonato de potasio. La reacción se dejó continuar durante 2 horas a 60 °C. La mezcla de reacción se dejó enfriar a
 temperatura ambiente. Las sales precipitadas se eliminaron por filtración y la mezcla de reacción se añadió a una
 mezcla de 1.500 ml de agua y 250 ml de acetona. La tioxantona intermedia se precipitó del medio, se aisló por filtración
 y se secó. La tioxantona cruda se trató con 1.500 ml de acetona, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 260 g de la
 tioxantona (análisis TLC: RP-C18 (Partisil™ KC18F, suministrado por Whatman), eluyente MeOH / 0,5 M NaCl, R_f =
 0,55). El análisis TLC mostraba la presencia de una cantidad pequeña de una estructura isomérica (R_f = 0,60). La

siguiente estructura se asignó al isómero:

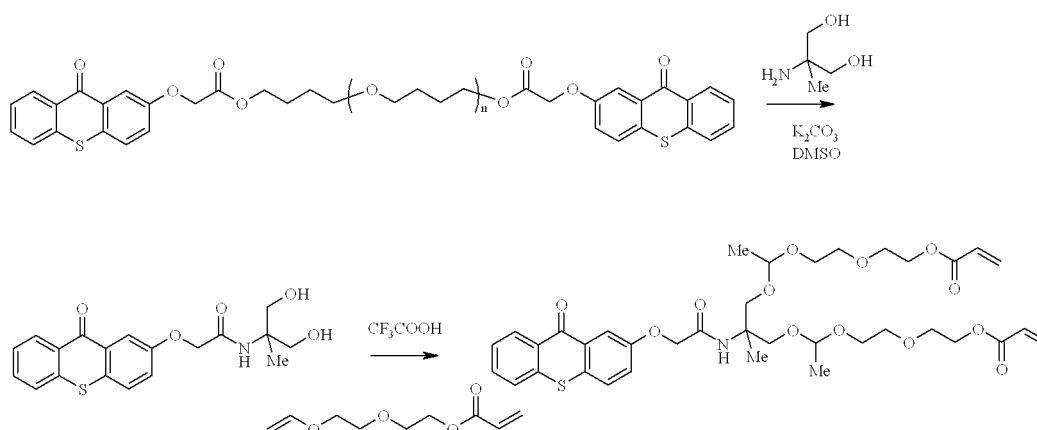


5 El intermedio se usó a continuación como una mezcla del isómero principal y del isómero menor.

Etapas 2: la adición a VEEA:

10 A 227,8 g (1,224 mol) de VEEA se le añadieron 22 g (58 mmol) de la amido-trihidroxi-tioxantona. A continuación se añadieron 0,13 g (86 μ l, 1,16 mmol) de ácido trifluoroacético y 0,25 g (1,16 mmol) de BHT y la mezcla se calentó a 77 °C. La reacción se dejó continuar durante 16 horas a 77 °C. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y a continuación se añadieron 20 g de Lewatit M600 MB activado. La mezcla mixture se agitó durante 4 horas a temperatura ambiente. El intercambiador de iones se eliminó por filtración. TX-1 se usó como una solución en VEEA. (análisis TLC: RP-C18 (Partisil™ KC18F, suministrado por Whatman), eluyente: MeOH/0,5 M NaCl 80/20, $R_f = 0,18$). El análisis $^1\text{H-NMR}$ mostraba que la solución contenía el 19% en peso de TX-1.

Ejemplo 1b: la síntesis de tioxantona TX-2

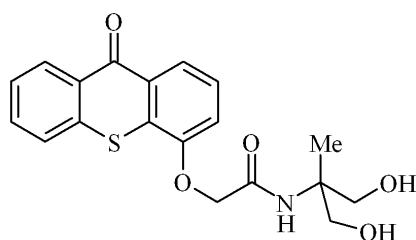


20

Etapas 1: la aminólisis de Omnipol™ TX

25 Se disolvieron 30,96 g de Omnipol™ TX en 200 ml de dimetilsulfóxido. A continuación se añadieron 21,4 g (0,155 mol) de carbonato de potasio y la mezcla de reacción se calentó a 60 °C. A continuación se añadieron en porciones 16,3 g (0,155 mol) de 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol. La reacción se dejó continuar durante 1 hora y 30 minutos a 60 °C. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. Las sales precipitadas se eliminaron por filtración y se lavaron con 30 ml de acetona. La mezcla se añadió a 160 ml de agua y la amido-dihidroxi-tioxantona precipitada se aisló por filtración, se lavó con 160 ml de acetona y se secó. Se aislaron 23,5 g (81%) de la tioxantona. (análisis TLC: RP-C18 (Partisil™ KC18F, suministrado por Whatman), eluyente MeOH/0,5 M NaCl 80/20, $R_f = 0,36$). El análisis TLC mostraba la presencia de una cantidad pequeña de una estructura isomérica ($R_f = 0,43$). La siguiente estructura se asignó al isómero:

30

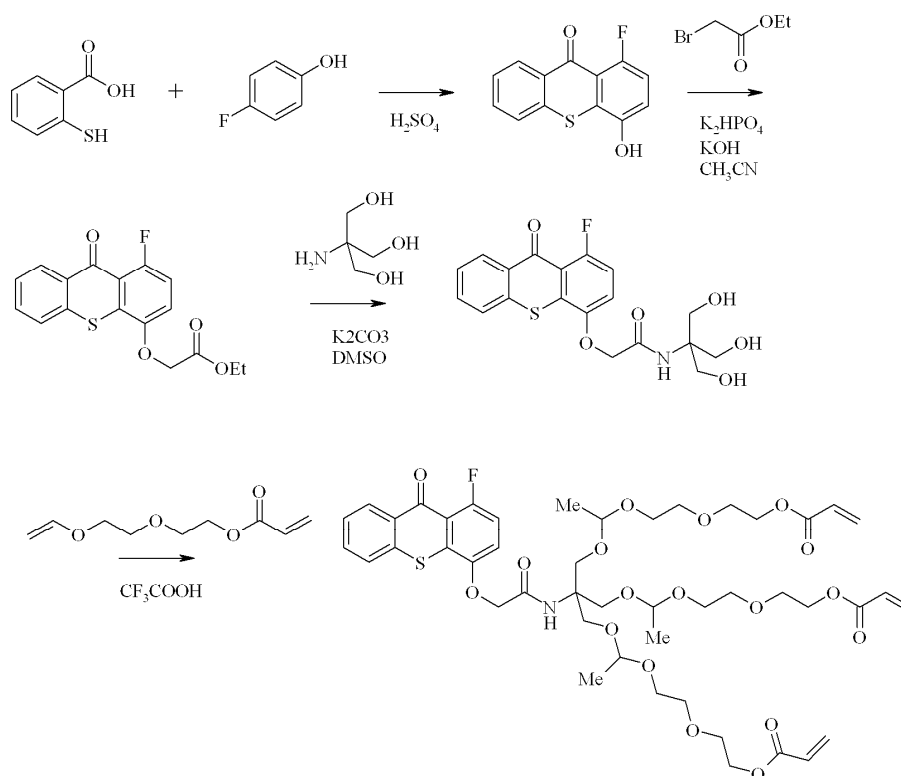


35 El intermedio se usó a continuación como una mezcla del isómero principal y del isómero menor.

Etapa 2: la adición a VEEA:

5 A 148 g (0,796 mol) de VEEA se le añadieron 20 g (53 mmol) de la amido-dihidroxi-tioxantona aislada. A continuación se añadieron 120 mg (79 μ l, 1 mmol) de ácido trifluoroacético y 220 mg (1 mmol) de BHT y la mezcla de reacción se calentó a 75 °C. La reacción se dejó continuar durante 16 horas a 75 °C. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y a continuación se añadieron 13 g de Lewatit M600 MB activado. La mezcla se agitó durante 4 horas a temperatura ambiente. El intercambiador de iones se eliminó por filtración. TX-2 se usó como una solución en VEEA. (análisis TLC: RP-C18 (Partisil™ KC18F, suministrado por Whatman), eluyente MeOH/0,5 M NaCl, R_f = 0,25). El análisis ¹H-NMR mostraba que la solución contenía el 21% en peso de TX-2.

Ejemplo 1c: la síntesis de tioxantona TX-11



15 Etapa 1: la síntesis de 1-fluoro-4-hidroxi-tioxanten-9-ona

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

25 Etapa 2: la alquilación de 1-fluoro-4-hidroxi-tioxanten-9-ona

30 Se disolvieron 3,5 g (20,3 mmol) de fosfato dipotásico de hidrógeno en 1,7 ml de agua. Se añadieron 10 ml de acetonitrilo y la mezcla se calentó a 60 °C. A continuación se añadieron 5 g (20,3 mmol) de 1-fluoro-4-hidroxi-tioxanten-9-ona a 60 °C, dando una dispersión amarilla-naranja. A continuación se añadieron gota a gota 5,2 ml (6,7 g, 40,6 mmol) de éster etílico de ácido de bromoacético. La mezcla se agitó durante 5 minutos y se añadió una solución de 2,3 g (40,6 mmol) de hidróxido de potasio en 10 ml de agua para ajustar el pH a 12. La mezcla se calentó a 80 °C durante 2 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se añadieron 30 ml de agua. El éster crudo se aisló por filtración y se trató con 20 ml de acetonitrilo. El éster de tioxantona se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 4,4 g (69%) del éster intermedio (análisis TLC: RP-C18 (Partisil™ KC18F, suministrado por Whatman), eluyente MeOH/0,5 M NaCl 8/2, R_f = 0,42).

Etapa 3: la aminólisis

5 A 50 ml de dimetilsulfóxido se añadieron 4 g (12 mmol) del éster de tioxantona aislado en la etapa 2 y 3,3 g (24 mmol) de carbonato de potasio. La mixture se calentó a 60°C y a continuación se añadieron 2,9 g (24 mmol) de tris(hidroximetil)aminometano y la reacción se dejó continuar durante 1 hora a 60°C. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. Las sales residuales se eliminaron por filtración y se lavaron con 10 ml de acetona. La mezcla de reacción se añadió a 100 ml de agua. La tris-hidroxi-amido-tioxantona se precipitó, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 4,9 g (86%) de la amidotioxantona (análisis TLC: RP-C18 (Partisil™ KC18F, suministrado por Whatman), eluyente MeOH/0,5 M NaCl 8/2, R_f = 0,68)

10 Etapa 4: la adición a VEEA

15 A 39 g de VEEA se le añadieron 4,2 g (10 mmol) de la tris-hidroxi-amido-tioxantona intermedia. A continuación se añadieron 0,22 g (15 µl, 0,2 mmol) de ácido trifluoroacético y 44 mg (0,2 mmol) de BHT. La mezcla se calentó a 75°C y la reacción se dejó continuar a 75°C durante 8 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. A continuación se añadieron 3,2 g del Lewatit M600 MB activado. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. El intercambiador de iones se eliminó por filtración y TX-11 se usó como una solución en VEEA (análisis TLC: RP-C18 (Partisil™ KC18F, suministrado por Whatman), eluyente MeOH/0,5 M NaCl 8/2, R_f = 0,1). El análisis ¹H-NMR mostraba que la solución era una solución al 22% en peso de TX-11 en VEEA.

20 Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la fotoreactividad y la prestación de migración de tioxantonas polimerizables según la presente invención en comparación con tioxantonas polimerizables conocidas del estado general de la técnica.

25 Preparación de composiciones curables por radiación

30 Las composiciones curables por radiación de la presente invención INV-1 a INV-3 y la composición curable por radiación comparativa COMP-1 se prepararon según la Tabla 7. El porcentaje en peso (% en peso) fue expresado con respecto al peso total de las composiciones curables por radiación.

Tabla 7

% en peso de	COMP-1	INV-1	INV-2	INV-3
C-DISP	16,0	16,0	16,0	16,0
COMPTX-1	47,0	-	-	-
TX-1	-	59,5	-	-
TX-2	-	-	46,0	-
TX-11	-	-	-	58,0
IC819	2,5	2,5	2,5	2,5
SC7040	1,2	1,2	1,2	1,2
Omnipol™ 910	2,5	2,5	2,5	2,5
VEEA	29,0	16,5	30,0	18,0
Stabi-1	0,8	0,8	0,8	0,8
UV3510	1,0	1,0	1,0	1,0

35 Resultados y evaluación

La velocidad de curado y la viscosidad de las composiciones curables por radiación de la presente invención INV-1 a INV-3 y de la composición curable por radiación comparativa COMP-1 se determinaron. En la Tabla 8 se muestran los resultados.

40

Tabla 8

Composición curable por radiación	Velocidad de curado (%de la potencia máxima de la lámpara)	Viscosidad (mPa.s)
COMP-1	85	6,9

INV-1	75	6,5
INV-2	70	7,1
INV-3	70	7,1

La Tabla 8 muestra claramente que se pueden obtener formulaciones muy reactivas y aplicables a choro utilizando las composiciones curables por radiación según la presente invención.

5 Evaluación de la prestación de migración:

10 Se recubrió un sustrato PET100 con las composiciones curables por radiación de la presente invención INV-1 a INV-3 y la composición curable por radiación comparativa COMP-1 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. **Todas las** muestras recubiertas se curaron utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D). Las muestras se curaron a una velocidad de la cinta transportadora de 70 m/min. y a potencia máxima de la lámpara. Cada muestra se transportó dos veces bajo la lámpara.

15 Se metieron dos muestras de 7,068 cm² de COMP-1 e INV-1 a INV-3 en un vaso de precipitados de 50 ml y se extrajeron con 4,5 ml de acetonitrilo utilizando ultrasonidos durante 30 minutos. El extracto se transfirió a un matraz volumétrico de 5 ml. Se aclararon las muestras dos veces con una pequeña cantidad de acetonitrilo, y se transfirió el disolvente utilizado para el enjuague al matraz volumétrico de 5 ml hasta que el volumen alcanzó los 5 ml. La solución se mezcló a conciencia y se filtró a través de un filtro de 0,45 µm. Se inyectaron 15 µl de cada muestra en la columna de HPLC.

20 El procedimiento cromatográfico utilizó una columna Alltime™ C18,5 µm (150 x 3,2 mm) facilitada por Alltech. Se empleó un caudal de 0,5 ml/min. a una temperatura de 40 °C. La concentración de las diferentes tioxantonas se determinó con respecto a soluciones estándares a 312 nm.

25 En la Tabla 9 se muestra el gradiente con agua como Eluyente A y acetonitrilo como Eluyente B utilizados para la determinación de las tioxantonas.

Tabla 9

Tiempo	% eluyente A	% eluyente B
0	55	45
6	55	45
11	0	100
30	0	100
31	55	45
38	55	45

30 Los resultados se resumen en la Tabla 10. Los resultados se expresan como “alimentos ppb” y se calculan de la siguiente manera. La cantidad de fotoiniciador de tioxantona que puede extraerse de 14,136 cm² de cada muestra se calcula a partir del análisis y se expresa en µg. Esta cantidad se vuelve a calcular hasta 6 dm², que corresponde al área superficial de una caja que contiene un litro de un simulante. La cantidad recalculada de fotoiniciador de tioxantona, expresada en µg, corresponde a la cantidad que se habría extraído del área superficial total de la caja en contacto con un litro de simulante. Si el simulante tuviese una densidad igual a la unidad, la cantidad extraída correspondería a la cantidad total de fotoiniciador de tioxantona expresada en µg en un kilogramo de simulante, o ppb.

Tabla 10

Composición curable por radiación	Fotoiniciador basado en tioxantona	
	Tipo	Alimentos ppb
COMP-1	COMPTX-1	268
INV-1	TX-1	119
INV-2	TX-2	256
INV-3	TX-11	88

La Tabla 10 muestra claramente que las composiciones curables por radiación que comprenden una tioxantona según la presente invención resultan en cantidades extraíbles reducidas.

5 **Ejemplo 3**

Este ejemplo ilustra la mejora de la estabilidad térmica de un conjunto de tintas de inyección CMYK en el que las tintas de inyección incluyeron un fotoiniciador basado en una tioxantona polimerizable según la presente invención en comparación con una tioxantona polimerizable conocida del estado general de la técnica.

10

Preparación d composiciones curables por radiación

Se preparó un conjunto de tintas de inyección comparativo COMP-CMYK según la Tabla 11.

15

Tabla 11

% en peso d	COMP-CMYK			
	COMP-C	COMP-M	COMP-Y	COMP-K
COMPTX-1SOL	19,1	16,0	16,0	19,1
Type-I	16,6	13,3	13,3	16,6
SC7040	3,7	1,2	1,2	1,2
IC819	5,0	5,0	5,0	2,5
C-DISP	16,0	-	-	2,7
M-DISP	-	15,3	-	2,7
Y-DISP	-	-	18,0	-
K-DISP	-	-	-	15,3
VEEA	37,8	47,4	44,7	38,1
UV3510	1,0	1,0	1,0	1,0
Stabi-1	0,8	0,8	0,8	0,8

Se preparó un conjunto de tintas de inyección de la presente invención INV-CMYK según la Tabla 12 del mismo modo que el conjunto de tintas de inyección comparativo COMP-CMYK sustituyendo el fotoiniciador basado en la tioxantona polimerizable COMPTX-1 por el fotoiniciador basado en la tioxantona polimerizable TX-1. TX-1 se usó en una solución más concentrada que la descrita en el Ejemplo 1. La solución final tenía una concentración de 47% en peso y se preparó como sigue. Una mezcla de 108,74 g (0,280 mol) de la amidotioxantona inicial, como descrita en el Ejemplo 1, 420,98 g de VEEA y 1,23 de BHT se calentó a 75°C. A continuación se añadieron 7,98 g de tosilato de poli(vinilpiridinio) reticulado y la reacción se dejó continuar durante 22 horas a 75°C. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y el catalizador se eliminó por filtración, junto con un pequeño residuo de material inicial. La solución se usó como tal en el conjunto de tintas de la presente invención. La concentración de TX-1 se determinó mediante un análisis ¹H-NMR de la solución. La concentración de TX-1 era de 47,2% en peso. La concentración de COMPTX-1 en COMPTX-1SOL era de 43% en peso.

20

25

30

Tabla 12

% en peso de	INV-CMYK			
	INV-C	INV-M	INV-Y	INV-K
TX-1SOL	24,0	19,8	19,8	24,0
Tipo-I	16,6	13,3	13,3	16,6
SC7040	3,7	1,2	1,2	1,2
IC819	5,0	5,0	5,0	2,5
C-DISP	16,0	-	-	2,7
M-DISP	-	15,3	-	2,7

Y-DISP	-	-	18,0	-
K-DISP	-	-	-	15,3
VEEA	32,9	43,6	41,0	33,2
UV3510	1,0	1,0	1,0	1,0
Stabi-1	0,8	0,8	0,8	0,8

La velocidad de curado de ambos conjuntos de tintas **COMP-CMYK y INV-CMYK** se evaluó como sigue. Se recubrió un sustrato PET100 con tres muestras de las tintas comparativas COMP-1 a COMP-4 y de las tintas de la presente invención INK-1 a INV-4 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. Todas las muestras recubiertas se curaron utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D). La primera muestra de cada tinta se curó a una velocidad de la cinta transportadora de 20 m/min. El porcentaje de la potencia máxima de la lámpara se ha tomado como una medida de velocidad de curado. Cuanto menor sea el número, tanto mayor será la velocidad de curado. Una segunda muestra de cada tinta se curó a una velocidad de la cinta transportadora de 50 m/min. Una tercera muestra de cada tinta se curó a una velocidad de la cinta transportadora de 70 m/min. Un número superior a 100 significa que se necesitó una segunda pasada. El porcentaje utilizado en la segunda pasada se sumó al 100% empleado en la primera pasada, lo que arrojó una cifra superior a 100. En la Tabla 13 se recogieron los resultados.

Tabla 13

Tinta de inyección curable por radiación	Velocidad de curado		
	20 m/min	50 m/min	70 m/min
INV-C	50	70	100
COMP-C	50	70	100
INV-M	55	75	100
COMP-M	55	75	100
INV-Y	50	75	90
COMP-Y	50	75	90
INV-K	80	150	200
COMP-K	90	150	200

La Tabla 13 muestra claramente que las diferentes tintas de la presente invención del conjunto de tintas INV-CMYK son al menos tan sensibles como las tintas comparativas del conjunto de tintas comparativo INV-CMYK. Por tanto, es posible comparar la estabilidad térmica relativa de los conjuntos de tintas comparativo y de la presente invención.

Las tintas de ambos conjuntos de tintas se almacenaron durante 7 días a 80°C, en condiciones de blindaje de las tintas frente a la luz. La viscosidad se midió utilizando un viscosímetro Brookfield DV-II+ a 40°C y a 12 rotaciones por minuto (lo que corresponde a una velocidad de cizallamiento de 90 s⁻¹). En la Tabla 14 se recogieron los resultados de la viscosidad inicial y el aumento relativo de la viscosidad.

Tabla 14

Tinta de inyección curable por radiación	Viscosidad inicial (mPa.s)	Aumento relativo de la viscosidad
INV-C	10,5	4 %
COMP-C	9,9	40 %
INV-M	9,1	0 %
COMP-M	8,6	0 %
INV-Y	8,7	15 %
COMP-Y	8,3	27 %
INV-K	9,8	2 %

ES 2 606 150 T3

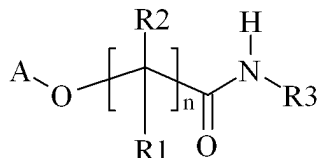
COMP-K	8,0	15 %
--------	-----	------

La Tabla 14 muestra claramente que, de media, las tintas del conjunto de tintas comparativo COMP-CMYK presentaron un aumento relativo de la viscosidad de un 21%, mientras que la viscosidad de las tintas del conjunto de tintas de la presente invención INV-CMYK solamente aumentó un 5% de media.

5

REIVINDICACIONES

1. Tioxantona polimerizable según la Fórmula (I):



Fórmula (I),

en la que

A representa una porción de tioxantona opcionalmente sustituida en una posición 1 por un halógeno, un grupo alquilo o un grupo alcoxi,

R1 y R2 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo,

n representa 1 o 2, y

R3 representa una porción que comprende al menos un grupo polimerizable por radicales libres seleccionado del grupo que consta de un acrilato, un metacrilato, una acrilamida, una metacrilamida, un grupo estireno, un maleato, un fumarato, un itaconato, un éter vinílico, un éster vinílico, un éter alílico y un éster alílico,

en el que el grupo alquilo significa todas las variantes posibles de cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, incluye un grupo alcarilo y el grupo alquilo es un grupo alquilo sustituido o no sustituido que incluye 1 a 15 átomos de carbono,

en el que el grupo alquenilo es un grupo alquenilo sustituido o no sustituido que incluye 1 a 15 átomos de carbono,

en el que el grupo alquinilo es un grupo alquinilo sustituido o no sustituido,

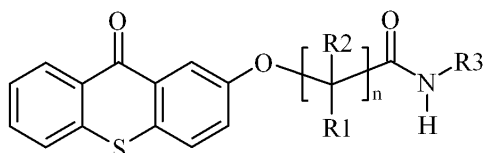
en el que el grupo arilo es un grupo arilo sustituido o no sustituido que incluye 6 a 15 átomos de carbono,

en el que el grupo heteroarilo es un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido que incluye 6 a 15 átomos de carbono,

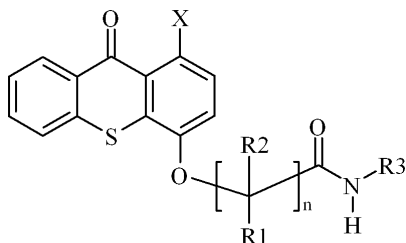
en el que el grupo alcoxi es un grupo alcoxi sustituido o no sustituido que incluye 1 a 15 átomos de carbono,

en el que un grupo alquilo sustituido, un grupo alquenilo sustituido, un grupo alquinilo sustituido, un grupo arilo sustituido y un grupo heteroarilo sustituido son sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consta de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc.-butil, éster metílico, éster etílico, amida, metoxi, etoxi, tioéter, cetona, aldehído, sulfóxido, sulfona, éster de sulfonato, sulfonamida, -Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN y -NO₂.

2. Tioxantona polimerizable según la reivindicación 1 que tiene una estructura según la Fórmula (II) o la Fórmula (III):



Fórmula (II),

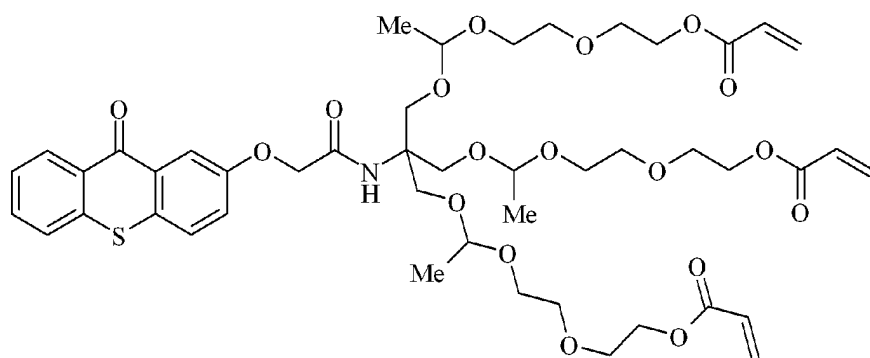


Fórmula (III),

en la que X se selecciona del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo y un grupo alcoxi.

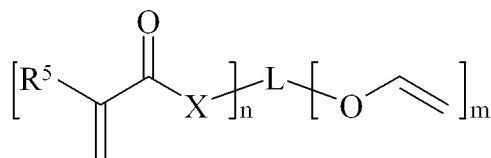
3. Tioxantona polimerizable según la reivindicación 2, en la que X representa un fluoruro.
4. Tioxantona polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que R1 y R2 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo que incluye 1 a 6 átomos de carbono.
5. Tioxantona polimerizable según la reivindicación 4, en la que R1 y R2 representan ambos un átomo de hidrógeno.

6. Tioxantona polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho al menos un grupo polimerizable por radicales libres se selecciona del grupo que consta de un acrilato y un metacrilato.
7. Tioxantona polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la porción R3 incluye dos o tres grupos polimerizables por radicales libres.
8. Tioxantona polimerizable según la reivindicación 7, en la que dichos dos o tres grupos polimerizables por radicales libres se seleccionan independientemente del grupo que consta de un acrilato y un metacrilato.
9. Tioxantona polimerizable según la reivindicación 6 o 7, en la que dichos uno, dos o tres grupos polimerizables por radicales libres son un acrilato.
10. Tioxantona polimerizable según la reivindicación 1, en la que la tioxantona polimerizable se representa por el compuesto TX-1:



TX-1.

11. Composición curable por radiación que incluye la tioxantona polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Composición curable por radiación según la reivindicación 11 que incluye un monómero según la Fórmula (IV):



Fórmula (IV),

en la que:

L representa un grupo de enlace,

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

X representa O, S o NR⁶ y

R⁵ y R⁶ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido, con la condición de que, si X = NR⁶, L y R⁶ puedan formar conjuntamente un sistema cíclico.

13. Composición curable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, en la que la composición curable por radiación es una tinta de inyección que tiene una viscosidad inferior a 15 mPa.s a 40°C y a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s⁻¹.
14. Sustrato que comprende una capa curada de la composición curable por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13.
15. Procedimiento de impresión por inyección de tinta que incluye el paso de aplicar por chorro la composición curable por radiación según la reivindicación 13 sobre un sustrato.