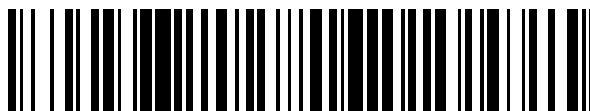


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 179**

51 Int. Cl.:

**B41M 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2014** **E 14167141 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016** **EP 2942204**

54 Título: **Impresión por inyección de tinta de gráficos de exteriores**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.05.2017**

73 Titular/es:  
**AGFA GRAPHICS NV (100.0%)**  
**Septestraat 27**  
**2640 Mortsel, BE**

72 Inventor/es:  
**STEERT, KOEN**

74 Agente/Representante:  
**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

**ES 2 611 179 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**

Impresión por inyección de tinta de gráficos de exteriores

## 5 Campo de la invención

La presente invención hace referencia a métodos de impresión por inyección de tinta para producir imágenes duraderas para su uso en exteriores.

## 10 Antecedentes de la invención

En la producción de carteles, anuncios y material promocional para exteriores se está abandonando las técnicas convencionales de impresión, tales como la impresión offset, por la impresión por inyección de tinta debido a su capacidad de impresión de tiradas cortas utilizando datos variables de una manera que es económicamente viable.

15 Sin embargo, se ha observado que las imágenes impresas por inyección de tinta curable por radiación UV sufren con el tiempo problemas de, por ejemplo, descascarillado y decoloración de la imagen debido a las condiciones meteorológicas. Esto se debe a que la radiación UV procedente del sol provoca una degradación química; a que los cambios de temperatura y de humedad generan esfuerzos de tracción o de fatiga; a los contaminantes aéreos tales como el ozono y los óxidos de nitrógeno y de azufre; a los vientos abrasivos que transportan arena; al agua salada y a la lluvia ácida; y a factores biológicos tales como los mohos, las algas y los excrementos de aves. El descascarillado significa que la imagen impresa se separa de un sustrato en escamas o trozos finos de pequeño tamaño.

25 En el documento US 2003021961 A (3M) se divulgan artículos a los que se les han aplicado imágenes que son duraderas para el uso en exteriores mediante la impresión por inyección de tinta de tintas curables por radiación sobre sustratos imprimados. Las imprimaciones se aplican sobre láminas poliméricas y luego se imprimen por inyección de tinta utilizando tintas de inyección curables por radiación. En los párrafos [0197] y [0198] se da un ejemplo en el que se utiliza una imprimación curable por radiación. La imprimación curable por radiación se aplica sobre un sustrato, luego se lanza un chorro de tinta de inyección curable por radiación sobre la imprimación no curada y, a continuación, la imprimación y la tinta de inyección se curan juntas.

35 En el documento EP 2053100 A (AGFA) se da a conocer un método de impresión por inyección de tinta que comprende los pasos de: a) proporcionar una primera composición curable por radiación que es curable por polimerización de radicales libres o por polimerización catiónica, b) aplicar una capa de la primera composición curable por radiación a un sustrato, c) curar la capa y d) lanzar un chorro de una segunda composición curable por una polimerización diferente de la de la primera composición, pero seleccionada del grupo compuesto por la polimerización de radicales libres y la polimerización catiónica, sobre la capa curada, caracterizado porque la primera composición comprende un compuesto catiónicamente polimerizable que tiene al menos un grupo (met)acrilato en una proporción de al menos un 25% en peso con respecto al peso total de la primera composición curable.

45 En el documento US 2006275590 (LORENZ ET AL) se divulga un método de impresión de una imagen duradera sobre un sustrato que comprende los pasos de: recubrir la superficie tratada con una mezcla de acrílico y poliuretano, permitir que el sustrato recubierto de acrílico y poliuretano se endurezca y, luego, imprimir un diseño realizado utilizando tintas curables por radiación UV sobre la superficie del sustrato.

50 En el documento EP 1737892 A (ASHLAND) se divulga la aplicación de barnices sobreimpresos curables por radiación para obtener sustratos impresos basados en resinas Michaels de adición líquidas, multifuncionales y no reticuladas para mejorar la resistencia a las inclemencias meteorológicas.

55 En el documento US 2002086914 (3M) se dan a conocer tintas de inyección curables por radiación que se imprimen sobre una variedad de sustratos porosos y no porosos que, tras curarse, forman imágenes impresas duraderas y resistentes a la abrasión y a la intemperie. No se facilita información sobre la decoloración por efecto de la luz.

Todavía existe una necesidad de proporcionar imágenes impresas por inyección de tinta que tengan una resistencia a la intemperie mejorada y que, en concreto, muestren una mejora en su flexibilidad, dureza, descascarillado y decoloración por efecto de la luz.

## 60 Resumen de la invención

Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, realizaciones preferidas de la presente invención proporcionan un método de impresión por inyección de tinta tal y como se define en la reivindicación 1.

65 Sorprendentemente, se descubrió que, mediante la incorporación de una imprimación incolora entre el sustrato y la capa de tintas de inyección y el control de la cantidad de monómeros monofuncionales en la imprimación con

respecto a la cantidad de monómeros monofuncionales en la tinta de inyección, se obtenía una dureza mejorada y, además, podía reducirse al mínimo la decoloración por efecto de la luz, mientras que se mantenían los buenos resultados de flexibilidad y de descascarillado.

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

Descripción de realizaciones

Definiciones

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

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

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

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

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

30 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub> que incluye un grupo fenilo o naftilo.

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

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

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

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

50 El término 'imagen' incluye texto, números, gráficos, logotipos, fotografías, códigos de barras, códigos QR y similares. Una imagen puede definirse en uno o más colores.

Una "imprimación incolora" significa que la imprimación no contiene ningún pigmento de color o tinte de color.

55 Métodos de impresión por inyección de tinta

Un método de impresión por inyección de tinta para producir imágenes duradera para uso en exteriores según una realización preferida de la invención comprende los pasos de a) imprimir por inyección de tinta sobre un sustrato una imprimación incolora curable por radiación UV que incluye monómeros monofuncionales en una proporción que se encuentra entre el 40% en peso y el 65% en peso, más preferiblemente entre el 50% en peso y el 60%, con respecto al peso total de la imprimación incolora curable por radiación UV, b) curar al menos parcialmente, mediante radiación UV, la imprimación incolora curable por radiación UV impresa por inyección de tinta, y c) imprimir por inyección de tinta sobre la imprimación incolora curable por radiación UV al menos parcialmente curada una o más tintas de inyección de color curables por radiación UV que incluyen monómeros monofuncionales en una proporción que se encuentra entre el 30% en peso y el 60% en peso, más preferiblemente entre el 40% en peso y el 50%, con respecto al peso total de las tintas de inyección de color curables por radiación UV, en el que una proporción del % en peso

de monómeros monofuncionales en la imprimación incolora curable por radiación UV con respecto al % en peso de monómeros monofuncionales en las una o más tintas de inyección de color curables por radiación UV es de entre 0,65 y 2,10, más preferiblemente entre 1,45 y 2,00.

5 En una realización preferida del método de impresión por inyección de tinta, la diferencia absoluta en % en peso de monómeros monofuncionales en la imprimación incolora curable por radiación UV y el % en peso de monómeros monofuncionales en las una o más tintas de inyección de color curables por radiación UV es de al menos un 8% en peso, más preferiblemente de al menos un 10% en peso.

10 En una realización particularmente preferida, la imprimación incolora curable por radiación UV y las una o más tintas de inyección de color curables por radiación UV son composiciones curables por radicales libres.

15 En una realización preferida del método de impresión por inyección de tinta, la tensión superficial de la imprimación incolora curable por radiación UV es al menos 2 mN/m mayor que la tensión superficial de las una o más tintas de inyección de color curables por radiación UV. Esto permite obtener una buena calidad de imagen para las tintas de inyección de color sobre la imprimación.

20 La tensión superficial de la imprimación incolora curable por radiación UV y de las tintas de inyección es preferiblemente de entre 20 y 50 mN/m a 25°C, más preferiblemente de entre 22 y 35 mN/m a 25°C. Preferiblemente, es de 20 mN/m o superior desde el punto de vista de la capacidad de impresión mediante una segunda tinta de inyección curable por radiación y, preferiblemente, no es superior a 35 mN/m desde el punto de vista de la humectabilidad.

25 Para tener una buena capacidad de eyección, la viscosidad de la imprimación incolora curable por radiación UV y de las tintas de inyección a la temperatura de inyección es preferiblemente inferior a 30 mPa.S, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y lo más preferiblemente de entre 4 y 13 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup> y a una temperatura de 45°C.

30 El método de impresión por inyección de tinta se emplea ventajosamente para fabricar artículos para exteriores que presentan una imagen que se ha obtenido mediante el método de impresión por inyección de tinta tal y como se ha definido anteriormente. Preferiblemente, el artículo para exteriores se selecciona del grupo compuesto por carteles, vallas publicitarias, pancartas, carteles de exposiciones, anuncios de construcción y paneles publicitarios.

#### 35 Imprimaciones incoloras curables por radiación UV

La cantidad de monómeros monofuncionales en la imprimación incolora curable por radiación UV se encuentra en el rango del 40% en peso al 65% en peso, preferiblemente del 45% en peso al 55% en peso, con respecto al peso total de la imprimación incolora curable por radiación UV. La imprimación incolora curable por radiación UV puede incluir otros componentes tales como monómeros y oligómeros polifuncionales, uno o más fotoiniciadores, uno o más coiniadores, uno o más inhibidores y uno o más tensioactivos en cantidades que son deseables para estar eyeccionables por chorro y curables por impresoras de inyección.

40 En una realización preferida, los monómeros monofuncionales en la imprimación incolora curable por radiación UV constan de monoacrilatos. El uso de monoacrilatos en vez de p. ej. metacrilatos y lactamas de vinilo permite obtener velocidades de curado más altas.

45 Preferiblemente, la imprimación incolora curable por radiación UV incluye más del 6% en peso, más preferiblemente más del 8% en peso, de un fotoiniciador de tipo óxido de fosfina. Preferiblemente, el fotoiniciador de tipo óxido de fosfina es o incluye óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina. Preferiblemente, la imprimación incolora curable por radiación UV no incluye fotoiniciador de tipo tioxantona. Una ventaja aportada por estas opciones es que, después del curado, la imprimación incolora no presenta un color amarillento debido a los productos de degradación de un fotoiniciador de tipo tioxantona, al tiempo que puede obtenerse una elevada velocidad de curado mediante lámparas LED UV.

#### 55 Tintas de inyección de color curables por radiación UV

La cantidad de monómeros monofuncionales en las tintas de inyección de color curables por radiación UV se encuentra en el rango del 30% en peso al 60% en peso, preferiblemente del 30% en peso al 40% en peso, con respecto al peso total de las tintas de inyección de color curables por radiación UV. Cuando la cantidad de monómeros monofuncionales en la imprimación incolora curable por radiación UV está dentro un rango de 45% en peso a 55% en peso y la cantidad de monómeros monofuncionales en las tintas de inyección de color curables por radiación está dentro de un rango de entre 30% en peso a 40% en peso, se observa una elevada dureza al lápiz, lo que hace que los artículos para exteriores sean menos propensos a rayarse.

65 Las tintas de inyección de color curables por radiación UV pueden incluir otros componentes tales como monómeros y oligómeros polifuncionales, uno o más fotoiniciadores, uno o más coiniadores, uno o más inhibidores y uno o más tensioactivos en cantidades que son deseables para estar eyeccionables por chorro y curables por impresoras de

inyección.

5 En una realización preferida, los monómeros monofuncionales en las tintas de inyección de color curables por radiación UV constan de monoacrilatos. El uso de monoacrilatos en vez de p. ej. metacrilatos y lactamas de vinilo permite obtener velocidades de curado más altas.

10 Las una o más tintas de inyección de color curables por radiación UV forman un conjunto de tintas de inyección de color curables por radiación UV, preferiblemente un conjunto de tintas de inyección CMYK curables por radiación UV.

15 El conjunto de tintas de inyección CMYK curables por radiación UV también puede ampliarse con tintas adicionales como tinta roja, verde, azul y/o naranja para aumentar adicionalmente la gama de colores. Asimismo, el conjunto de tintas de inyección curables por radiación UV puede ampliarse mediante la combinación de tintas de inyección de densidad total y de baja densidad. La combinación de tintas oscuras y claras y/o tintas negras y grises permite mejorar la calidad de la imagen al reducir la granulación.

El conjunto de tintas de inyección curables también puede incluir un barniz. Preferiblemente, el conjunto de tintas de inyección curables también incluye una tinta de inyección blanca.

20 Preferiblemente, el conjunto de tintas de inyección curables por radiación UV es un conjunto de tintas de inyección curables por radicales libres.

#### Colorantes

25 Los colorantes usados en las tintas de inyección curables por radiación UV pueden ser una combinación de pigmentos y tintes, pero preferiblemente constan de pigmentos de color. Pueden emplearse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos.

30 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.

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

40 En una realización preferida, las una o más tintas de inyección de color curables por radiación UV incluyen una tinta de inyección amarilla curable por radiación UV que incluye un pigmento seleccionado del grupo que consta de C.I Pigment Yellow 150, C.I Pigment Yellow 151, C.I Pigment Yellow 155 y C.I Pigment Yellow 180, más preferiblemente seleccionado del grupo que consta de C.I Pigment Yellow 151 y C.I Pigment Yellow 155. Lo más preferiblemente, la tinta de inyección amarilla curable por radiación UV incluye C.I Pigment Yellow 155.

45 Un pigmento preferido para la tinta de inyección cian es C.I. Pigment Blue 15:4.

Un pigmento preferido para la tinta de inyección magenta es un pigmento de quinacridona o un cristal mixto de un pigmento de quinacridona.

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

60 También pueden usarse mezclas de pigmentos en las tintas de inyección de color curables por radiación UV. Se prefiere una tinta de inyección negra curable por radiación UV que puede obtenerse, por ejemplo, mezclando un pigmento negro y un pigmento cian y/o un pigmento magenta en la tinta.

65 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.

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

El tamaño medio en número de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 y 1  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de entre 0,070 y 0,300  $\mu\text{m}$  y particularmente preferiblemente de entre 0,080 y 0,200  $\mu\text{m}$ . Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento no supera los 0,150  $\mu\text{m}$ . Un tamaño de partícula medio inferior a 0,050  $\mu\text{m}$  es menos deseable a causa de la disminución de la solidez a la luz.

Sin embargo, en el caso de tintas de inyección de pigmento blanco, el diámetro medio en número de partícula del pigmento blanco es preferiblemente de entre 150 y 500 nm, más preferiblemente de entre 200 y 400 nm y lo más preferiblemente de entre 250 y 300 nm. No es posible obtener una potencia de cobertura suficiente cuando el diámetro medio es inferior a 150 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 mejor mediante espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm utilizando un láser de HeNe de 4 mW en una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. Se utilizó el analizador de tamaño de partícula adecuado Malvern™ nano-S, disponible a través de Goffin-Meyvis. Para preparar una muestra puede, por ejemplo, añadirse una gota de tinta a una cubeta con un contenido de 1,5 ml de acetato de etilo y mezclar hasta obtener un producto homogéneo. El tamaño de partícula medido es el valor medio de 3 mediciones consecutivas, consistente en 6 ensayos de 20 segundos.

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

Preferiblemente, los pigmentos están presentes en una proporción del 0,01 al 15% en peso, más 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 tinta de inyección. Para una tinta 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 tinta de inyección. Una proporción inferior al 3% en peso no permite obtener la potencia de cobertura suficiente y normalmente presenta una estabilidad de almacenamiento y una capacidad de eyección muy deficientes.

#### Dispersantes poliméricos

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

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

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

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

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

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

Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:

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

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

El dispersante polimérico se usa, preferiblemente, en una cantidad del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200%, lo más preferiblemente del 50 al 90% en peso con respecto al peso del pigmento.

#### 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.

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

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

#### Compuestos polimerizables

Preferiblemente, la imprimación incolora curable por radiación UV y/o las tintas de inyección de color curables por radiación UV contienen compuestos polimerizables en una cantidad superior al 70% en peso, más preferiblemente 75% en peso, en el que el porcentaje en peso es expresado con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Cualquier monómero y oligómero polimerizable por radicales libres puede usarse como compuesto polimerizable. Los monómeros y oligómeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad polimerizable, y puede utilizarse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros polimerizables mono-, di- o trifuncionales y de una funcionalidad superior. La viscosidad de la tinta de inyección curable por radiación UV puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros.

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

En una realización preferida, la imprimación incolora curable por radiación UV y/o las tintas de inyección de color contienen un acrilato de éter vinílico. Los acrilatos de éter vinílico preferidos son los descritos en el documento US

6310115 (AGFA). Un compuesto particularmente preferido es acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo. Otros acrilatos de éter vinílico adecuados son los descritos en las columnas 3 y 4 del documento US 6767980 B (NIPPON SHOKUBAI), incorporado al presente documento como referencia específica.

5 En una realización preferida, la tinta de inyección de color curable por radiación UV incluye al menos un monómero seleccionado del grupo que consta de acrilato de 2-(viniletoxi)etilo, N-vinilcaprolactama, acrilato de fenoxietilo, acrilato de isobornilo, diacrilato de dipropilenglicol, triacrilato de trimetilpropano etoxilado y acrilato formal de trimetilpropano cíclico.

10 La imprimación incolora curable por radiación UV y la tinta de inyección de color son preferiblemente curables por radicales libres. En sistemas de impresión por inyección de tinta a escala industrial se ha visto que las tintas de inyección catiónicamente curables plantean problemas de fiabilidad de eyección debido a la luz ultravioleta parásita. El curado por radiación UV de la tinta provoca reflexiones de luz ultravioleta, incluida la luz ultravioleta que incide sobre la placa de boquillas de un cabezal de impresión por inyección de tinta, lo que provoca el fallo de las boquillas ya que la tinta curada en la boquilla acaba por obstruirla. A diferencia de una tinta curable por radicales libres en la que las especies de radical tienen una vida mucho más corta, la tinta catiónicamente curable sigue curándose una vez que la luz ultravioleta ha generado una especie ácida en la boquilla por la luz ultravioleta.

#### 20 Fotoiniciadores y coiniadores

El fotoiniciador es preferiblemente un iniciador de radicales libres. Un fotoiniciador de radicales libres es un compuesto químico que inicia la polimerización de monómeros y oligómeros cuando se expone a radiación actínica mediante la formación de un radical libre.

25 Pueden distinguirse dos tipos de fotoiniciadores de radicales libres para uso en la tinta de inyección de la presente invención. Un iniciador Norrish tipo I es un iniciador que se desdobra tras la excitación produciendo el radical iniciador de forma inmediata. Un iniciador Norrish tipo II es un fotoiniciador que se activa mediante radiación actínica y forma radicales libres por abstracción de hidrógeno a partir de un segundo compuesto que se convierte en el verdadero radical libre iniciador. Este segundo compuesto se denomina co-iniciador o sinergista de polimerización.

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

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

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

40 Se prefieren aminobenzoatos como coiniadores.

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

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

50 Entre los fotoiniciadores adecuados disponibles en el mercado se incluyen Irgacure™ 184, Irgacure™ 500, Irgacure™ 907, Irgacure™ 369, Irgacure™ 1700, Irgacure™ 651, Irgacure™ 819, Irgacure™ 1000, Irgacure™ 1300, Irgacure™ 1870, Darocur™ 1173, Darocur™ 2959, Darocur™ 4265 y Darocur™ ITX, disponibles a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS, Lucirin™ TPO, disponible a través de BASF AG, Esacure™ KT046, Esacure™ KIP150, Esacure™ KT37 y Esacure™ EDB, disponibles a través de LAMBERTI, H-Nu™ 470 y H-Nu™ 470X, disponibles a través de SPECTRA GROUP Ltd..

60 En una realización preferida, el fotoiniciador se selecciona del grupo que consta de fotoiniciador multifuncionales no poliméricos, fotoiniciadores oligoméricos o poliméricos y fotoiniciadores polimerizables. Tal fotoiniciador de difusión con impedimento presenta una movilidad muy inferior en una capa curada de la imprimación incolora curable por radiación UV y las tintas de inyección de color que un fotoiniciador monofuncional de bajo peso molecular, como por ejemplo benzofenona. La inclusión de fotoiniciadores de difusión con impedimento y de, además, coiniadores de difusión con impedimento no sólo aporta una ventaja en cuanto a la seguridad del operador de la impresora de inyección de tinta, sino también en cuanto al beneficio para el medio ambiente, ya que estos compuestos no pueden



ser lixiviados de la valla publicitaria para exteriores por p. ej. la acción de la lluvia ácida.

Lo más preferiblemente, el fotoiniciador de difusión con impedimento es un fotoiniciador polimerizable que tiene preferiblemente al menos un grupo acrilato. Y lo más preferiblemente, el fotoiniciador de difusión con impedimento es un coiniador que tiene al menos un grupo acrilato.

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

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.

Fotoiniciadores de difusión con impedimento adecuados son descritos en EP 2053101 A (AGFA GRAPHICS) 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) y EP 2161264 A (AGFA), incorporados al presente documento como referencia.

En una realización preferida, la imprimación incolora curable por radiación UV no incluye un fotoiniciador del tipo tioxantona. Por lo general, las imprimaciones incoloras curables por radiación UV que incluyen fotoiniciadores del tipo de tioxantona presentan un intenso fotoamarillamiento.

Una cantidad preferida de fotoiniciador es de entre el 0 y el 50% en peso con respecto al peso total de la tinta o dispersión de pigmento curable, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 20% en peso con respecto al peso total de la tinta o dispersión de pigmento curable, y lo más preferiblemente de entre el 0,3 y el 15% en peso con respecto al peso total de la tinta o dispersión de pigmento curable.

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

Coiniadores de difusión con impedimento preferidos poseen una arquitectura polimérica dendrítica, más preferiblemente una arquitectura polimérica hiperramificada. Algunos coiniadores poliméricos hiperramificados preferidos se describen en el documento US 2006014848 (AGFA), incorporado al presente documento como referencia específica.

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

#### Inhibidores de polimerización

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

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

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

#### Tensioactivos

Los tensioactivos se usan en las tintas de inyección para reducir la tensión superficial de la tinta y así el ángulo de contacto sobre la imprimación incolora, es decir, mejoran así la humectación de la imprimación incolora por la tinta.

Por otro lado, la tinta eyectable por chorro debe cumplir con un criterio de rendimiento riguroso para expulsarse adecuadamente con precisión y fiabilidad elevadas y durante un periodo de tiempo extendido. Para conseguir la humectación del sustrato 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 por radiación UV, 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.

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 20% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección y, particularmente, en una cantidad total inferior al 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

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

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, hidroxil 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.

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

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

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

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.

#### Preparación de dispersiones de pigmento y tintas

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

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

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

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

La dispersión de pigmento puede contener más de un pigmento. Tal dispersión de pigmento puede prepararse

utilizando dispersiones diferentes para cada pigmento o, como alternativa, pueden mezclarse y comolarse diversos pigmentos al preparar la dispersión.

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

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

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

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

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

#### Dispositivos de impresión por inyección de tinta

La imprimación y las tintas de inyección 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.

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.

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.

#### Dispositivos de curado

Las tintas de inyección curables por radiación UV según la presente invención pueden curarse exponiéndolas a radiación actínica, preferiblemente radiación ultravioleta.

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.

En esta configuración puede resultar complicado disponer una fuente de radiación lo suficientemente pequeña que esté conectada al cabezal de impresión y sea capaz de desplazarse con él. Por tanto, puede utilizarse una fuente de radiación fija, es decir, una fuente de radiación UV de curado conectada a la fuente de radiación a través de un

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

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.

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.

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

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

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

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

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

## EJEMPLOS

### Materiales

Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como Sigma-Aldrich (Bélgica) y Acros (Bélgica).

PB15:4 es una abreviatura usada para Hostaperm™ Blue P-BFS, un pigmento de tipo C.I. Pigment Blue 15:4 de CLARIANT.

MP1 es una abreviatura usada para Inkjet Magenta 2BC, un pigmento de quinacridona de BASF.

PY150 es un pigmento C.I. Pigment Yellow 150 para el cual se usó Cromophthal Yellow LA2 de BASF.

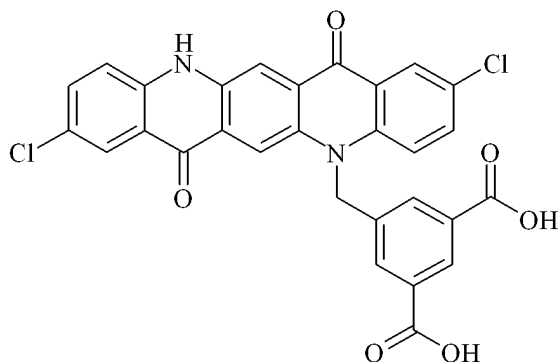
PY151 es un pigmento C.I. Pigment Yellow 151, para el cual se usó Lysopac™ Geel 5115 C de CAPELLE PIGMENTS NV.

PY155 es un pigmento C.I. Pigment Yellow 155, para el cual se usó Inkjet™ Yellow 4GC VP3854 de CLARIANT.

PY180 es un pigmento C.I. Pigment Yellow 180, para el cual se usó Toner Yellow HG de CLARIANT.

PB7 es una abreviatura usada para Special Black™ 550, que es un negro de carbón, disponible en EVONIK DEGUSSA.

SYN es el sinergista de dispersión según la Fórmula (A):



Fórmula (A),

y se sintetizó de la misma manera como se describe en el Ejemplo 1 del documento WO 2007/060254 (AGFA GRAPHICS) para el sinergista QAD-3.

5 S35000 es una abreviatura usada para SOLSPERSE™ 35000, un hiperdispersante de polietilenimina y poliéster de NOVEON.

INHIB es una mezcla que forma un inhibidor de polimerización y que tiene una composición según la Tabla 1.

Tabla 1

10

Componente	% en peso
DPGDA	82,4
p-metoxifenol	4,0
BHT	10,0
Cupferron™ AL	3,6

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

BYK™ UV3510 es un humectante basado en polidimetilsiloxano modificado con poliéter, disponible en BYK CHEMIE GMBH.

15 DPGDA es diacrilato de dipropilenglicol de SARTOMER.

IBOA es acrilato de isobornilo, disponible bajo la marca comercial Sartome™ SR506D en SARTOMER.

IDA es acrilato de isodecilo, disponible bajo la marca comercial Sartome™ SR395 en SARTOMER.

PG400DA diacrilato de polietilenglicol (400), disponible bajo la marca comercial Sartomer™ SR344 en SARTOMER.

20 CN435 es un triacrilato de trimetilopropano etoxilado (15) que contiene quince unidades epoxi que tienen un peso molecular de 956, disponible bajo la marca comercial Sartomer™ SR9035 a través de SARTOMER.

ITX es Darocur™ ITX, una mezcla isomérica de 2- y 4-isopropiltioxantona de BASF.

I907 es una abreviatura usada para Irgacure™ 907, un fotoiniciador disponible en BASF.

I379 es una abreviatura usada para Irgacure™ 379, un fotoiniciador disponible en BASF.

TPO es óxido de trimetilbenzoildifenilfosfina, suministrado bajo la marca comercial Omnirad™ TPO por IGM.

25 CN3755 es un sinergista de amina acrilatazo, disponible bajo la marca comercial Sartomer™ CN3755 en SARTOMER.

EPD es etil-4-dimetilaminobenzoato, disponible bajo la marca comercial Genocure™ EPD en RAHN AG.

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

30 PP es un sustrato de polipropileno, para el cual se usó BiPrint 650 gr 3,5 mm de ANTALIS, Bélgica.

### Métodos de medición

#### 1. Viscosidad

35 La viscosidad de las composiciones curables por radiación UV se midió a una temperatura de 45°C y a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup> usando un viscosímetro Rotovisco™ RV1 de HAAKE.

#### 2. Sensibilidad al curado

40 La sensibilidad al curado de una composición curable por radiación UV se determinó recubriendo una película PET de un espesor de 50 µm con la composición curable por radiación UV utilizando un aplicador de barra y una barra

espiral de 10 µm. Las muestras recubiertas se curaron utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara VPS/1600 (bombilla). Las muestras se pasaron bajo la lámpara a una velocidad de 20 m/min. y a potencia máxima de la lámpara. La dosis aplicada en mJ/cm<sup>2</sup> se determinó utilizando un UV Power Puck 8651 de EIT Inc. (USA).

5 3. Tensión superficial

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

10 4. Tamaño medio de partícula

15 El tamaño medio de partícula (diámetro) se determinó con un Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La dispersión se diluyó con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los ajustes de medición del BI90plus son: 5 ensayos a 23 °C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

5. Descascarillado

20 Las muestras fueron sometidas a un ensayo bajo condiciones meteorológicas aceleradas durante 5 semanas en un medidor climatológico Weather-Ometer™ Ci4000 de la compañía Atlas Material Testing Technology. Se aplicaron las condiciones de ensayo prescritas por la norma ISO 18930. La evaluación se realizó de acuerdo con la clasificación descrita en la Tabla 2. Las muestras que presenten buenas propiedades de descascarillado deben estar en el grupo 1, ya que el descascarillado es lo que más afecta a la imagen.

25 Tabla 2

Clasificación	Observaciones
1	No hay descascarillado
2	Descascarillado leve
3	Descascarillado severo

6. Decoloración por efecto de la luz

30 Las muestras fueron sometidas a un ensayo bajo condiciones meteorológicas aceleradas durante 3 semanas en un medidor climatológico Weather-Ometer™ Ci4000 de la compañía Atlas Material Testing Technology. Se aplicaron las condiciones de ensayo prescritas por la norma ISO 18930. La evaluación se realizó de acuerdo con la clasificación descrita en la tabla 3 para zonas de impresión amarillas, ya que se vio que son las que más sufren de decoloración por efecto de la luz. Las muestras que presentan poca decoloración por efecto de la luz pertenecen al menos al grupo 2, preferiblemente al grupo 1.

Tabla 3

Clasificación	Observación
1	$\Delta E_{94} < 9$
2	$9 < \Delta E_{94} < 12$
3	$\Delta E_{94} > 12$

40 7. Flexibilidad

45 Se determinó la flexibilidad de una muestra usando un aparato diseñado a medida pensado para alargar una banda con una longitud de 8 cm y una anchura de 1 cm que se extrajo de la muestra recubierta mediante un cortador. La banda se colocó entre una primera pared fija y una segunda pared capaz de ser desplazada horizontalmente haciendo girar una manivela.

La banda se alargó desde su longitud inicial L1 de 5 cm hasta una longitud L2, en la cual la capa de tinta se agrietó o la banda se rompió. La elongación se calculó como un porcentaje según la Fórmula (III):

50 
$$\text{Elongación (\%)} = (L2 - L1 / L1) \times 100 \text{ (Fórmula (III))}$$

La evaluación de la flexibilidad se realizó de acuerdo con la clasificación descrita en la Tabla 4. Las muestras que

presentan una buena flexibilidad deben pertenecer al grupo 1.

Tabla 4

Clasificación	Observación
1	Elongación superior a 45%
2	Elongación de 40% a 45%
3	Elongación de menos de 40%

5

**EJEMPLO 1**

Este ejemplo ilustra los resultados mejorados de flexibilidad, dureza, resistencia a la intemperie y decoloración por efecto de la luz utilizando un método de impresión por inyección de tinta de acuerdo con la presente invención.

10

Preparación de imprimaciones incoloras curables por radiación UV

Las imprimaciones incoloras curables por radiación UV P-1 a P-6 se prepararon mezclando los componentes según la Tabla 5. El porcentaje en peso es expresado con respecto al peso total de la imprimación.

15

Tabla 5

% en peso de:	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
DPGDA	---	15,00	25,00	35,00	50,00	76,55
IBOA	76,55	61,55	51,55	41,55	26,55	---
TPO	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
CN3755	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00
Irgastab™ UV10	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Byk™ UV 3510	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10

20

La viscosidad y la sensibilidad al curado de las imprimaciones P-1 a P-6 se determinaron. En la Tabla 6 se muestran los resultados.

Tabla 6

Imprimación	Viscosidad	Sensibilidad al curado
P-1	9,8 mPa.s	> 3500 mJ/cm <sup>2</sup>
P-2	10,2 mPa.s	1467 mJ/cm <sup>2</sup>
P-3	10,3 mPa.s	848 mJ/cm <sup>2</sup>
P-4	10,9 mPa.s	641 mJ/cm <sup>2</sup>
P-5	10,6 mPa.s	538 mJ/cm <sup>2</sup>
P-6	11,3 mPa.s	434 mJ/cm <sup>2</sup>

25

Todas las imprimaciones presentaron una viscosidad adecuada para la impresión por inyección de tinta. Todas las imprimaciones, salvo la imprimación P-1, que contenía una cantidad muy grande de monómeros monofuncionales, mostraron una sensibilidad al curado deseada para la impresión por inyección de tinta. La sensibilidad al curado de P-1 reduciría la capacidad de impresión o requeriría una impresora más cara, por lo que dicha imprimación no se utilizó en más experimentos. La tensión superficial de todas las imprimaciones fue de entre 27 y 29 mN/m.

30

Preparación de dispersiones de pigmento concentradas

Dispersión concentrada de pigmento cian CPC

35

Se preparó una dispersión mezclando los componentes según la Tabla 6 durante 30 minutos utilizando un dispersador DISPERLUX™ de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo. A continuación se molió la dispersión utilizando

un molino Bachofen DYNOMILL ECM relleno 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 2 horas. Tras la molienda, se descargó la dispersión de pigmento concentrada sobre un filtro 1 µm en un recipiente. La dispersión de pigmento concentrada resultante CPC tenía un tamaño medio de partícula de 133 nm.

5

Tabla 7

Componente	% en peso
PB15:4	16,00
S35000	16,00
INHIB	1,00
DPGDA	67,00

Dispersión concentrada de pigmento magenta CPM

10

Se preparó una dispersión mezclando los componentes según la Tabla 8 durante 30 minutos utilizando un dispersador DISPERLUX™ de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo. A continuación se molió la dispersión utilizando un molino Bachofen DYNOMILL ECM relleno 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 2 horas. Tras la molienda, se descargó la dispersión de pigmento concentrada sobre un filtro 1 µm en un recipiente. La dispersión de pigmento concentrada resultante CPM tenía un tamaño medio de partícula de 137 nm.

15

Tabla 8

Componente	% en peso
MP1	16,00
SYN	0,24
S35000	16,00
INHIB	1,00
DPGDA	66,76

20

Dispersión concentrada de pigmento amarillo CPY

Se preparó una dispersión mezclando los componentes según la Tabla 9 durante 30 minutos utilizando un dispersador DISPERLUX™ de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo. A continuación se molió la dispersión utilizando un molino Bachofen DYNOMILL ECM relleno 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 2 horas. Tras la molienda, se descargó la dispersión de pigmento concentrada sobre un filtro 1 µm en un recipiente. La dispersión de pigmento concentrada resultante CPY tenía un tamaño medio de partícula de 165 nm.

25

30

Tabla 9

Componente	% en peso
PY150	16,00
SoI35	16,00
INHIB	1,00
DPGDA	67,00

Dispersión concentrada de pigmento negro CPK

35

Se preparó una dispersión mezclando los componentes según la Tabla 10 durante 30 minutos utilizando un dispersador DISPERLUX™ de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo. A continuación se molió la dispersión utilizando un molino Bachofen DYNOMILL ECM relleno 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 2 horas. Tras la molienda, se descargó la dispersión de pigmento concentrada sobre un filtro 1 µm en un recipiente. La dispersión de pigmento concentrada resultante CPK tenía un tamaño medio de partícula de 96 nm.

40



Tabla 10

Componente	% en peso
PB7	16,00
Sol35	16,00
INHIB	1,00
DPGDA	67,00

5 Preparación de tintas de inyección curables por inyección

Se prepararon cuatro conjuntos de tintas de inyección CMYK curables por radiación UV 1 a 4 usando las dispersiones de pigmento concentradas preparadas anteriormente y combinándolas con los otros componentes según la Tabla 11 y la Tabla 12. El porcentaje en peso es expresado con respecto al peso total de la tinta de inyección.

10

Tabla 11

% en peso de:	Conjunto de tintas CMYK 1				Conjunto de tintas CMYK 2			
	C1	M1	Y1	K1	C2	M2	Y2	K2
CPC	18,75	---	---	4,50	18,75	---	---	4,50
CPM	---	21,88	---	4,50	---	21,88	---	4,50
CPY	---	---	16,88	---	---	---	16,88	0,00
CPK	---	---	---	12,50	---	---	---	12,50
DPGDA	36,34	35,74	35,69	34,11	21,34	20,74	20,69	19,11
PG400DA	10,00	10,00	10,00	15,00	10,00	10,00	10,00	15,00
CN435	7,50	5,00	10,00	---	7,50	5,00	10,00	---
IDA	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
IBOA	---	---	---	---	15,00	15,00	15,00	15,00
EPD	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
ITX	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
I907	4,00	4,00	4,00	5,00	4,00	4,00	4,00	5,00
I379	---	---	---	1,00	---	---	---	1,00
Byk™ UV 3510	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
INHIB	0,81	0,78	0,83	0,79	0,81	0,78	0,83	0,79

15

Tabla 12

% en peso de:	Conjunto de tintas CMYK 3				Conjunto de tintas CMYK 4			
	C3	M3	Y3	K3	C4	M4	Y4	K4
CPC	18,75	---	---	4,50	18,75	---	---	4,50
CPM	---	21,88	---	4,50	---	21,88	---	4,50
CPY	---	---	16,88	---	---	---	16,88	---
CPK	---	---	---	12,50	---	---	---	12,50
DPGDA	6,34	5,74	5,69	4,11	---	---	---	---
PG400DA	10,00	10,00	10,00	15,00	1,34	0,74	0,69	4,11

CN435	7,50	5,00	10,00	---	7,50	5,00	10,00	---
IDA	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
IBOA	30,00	30,00	30,00	30,00	45,00	45,00	45,00	45,00
EPD	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
ITX	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
I907	4,00	4,00	4,00	5,00	4,00	4,00	4,00	5,00
I379	---	---	---	1,00	---	---	---	1,00
Byk™ UV 3510	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
INHIB	0,81	0,78	0,83	0,79	0,81	0,78	0,83	0,79

Todas las tintas de inyección tenían una viscosidad de no más de 10,6 mPa.s y una tensión superficial de entre 24,0 y 25,0 mN/m.

5 Evaluación y resultados

Utilizando una impresora :Anapurna™ de AGFA GRAPHICS y los conjuntos de tintas de inyección curables por radiación UV 1 a 4 anteriores, se imprimieron muestras de una imagen técnica que contenía cuadrados de diferente densidad óptica en cian, magenta, amarillo, negro, rojo, verde y azul, sobre un sustrato PP y un sustrato PP dotado de una capa curada de un espesor de 30 μm de las imprimaciones curables por radiación UV P-2 a P-6. Se obtuvieron las muestras comparativas COMP-1 a COMP-15 y las muestras de la presente invención INV-1 a INV-9 según la Tabla 13.

Tabla 13

15

Muestra	Imprimación		Tintas de inyección	
	Tipo	% en peso de monómeros monofuncionales	Tipo	% en peso de monómeros monofuncionales
COMP-1	---	---	CMYK-1	15
COMP-2		---	CMYK-2	30
COMP-3		---	CMYK-3	45
COMP-4		---	CMYK-4	60
COMP-5	P-2	62	CMYK-1	15
INV-1		62	CMYK-2	30
INV-2		62	CMYK-3	45
INV-3		62	CMYK-4	60
COMP-6	P-3	52	CMYK-1	15
INV-4		52	CMYK-2	30
INV-5		52	CMYK-3	45
INV-6		52	CMYK-4	60
COMP-7	P-4	42	CMYK-1	15
INV-7		42	CMYK-2	30
INV-8		42	CMYK-3	45
INV-9		42	CMYK-4	60
COMP-8	P-5	27	CMYK-1	15
COMP-9		27	CMYK-2	30
COMP-10		27	CMYK-3	45

COMP-11		27	CMYK-4	60
COMP-12	P-6	---	CMYK-1	15
COMP-13		---	CMYK-2	30
COMP-14		---	CMYK-3	45
COMP-15		---	CMYK-4	60

Se determinaron la flexibilidad y la dureza al lápiz para cada una de las muestras. La decoloración por efecto de la luz y el descascarillado fueron determinadas después de tratarla cada una durante 3 periodos de, respectivamente, 5 semanas en un medidor climatológico Weather-Ometer™ Ci4000 de la compañía Atlas Material Testing Technology. En la Tabla 14 se muestran los resultados obtenidos.

5

Tabla 14

Muestra	Descascarillado	Decoloración por efecto de la luz	Flexibilidad	Dureza al lápiz
COMP-1	3	3	3	3
COMP-2	3	3	1	3
COMP-3	3	2	1	4
COMP-4	2	2	1	4
COMP-5	2	3	2	2
INV-1	1	1	1	2
INV-2	1	1	1	2
INV-3	1	1	1	2
COMP-6	2	3	3	2
INV-4	1	1	1	1
INV-5	1	1	1	2
INV-6	1	1	1	2
COMP-7	2	3	3	2
INV-7	1	2	1	2
INV-8	1	1	1	2
INV-9	1	1	1	2
COMP-8	2	3	3	2
COMP-9	2	2	3	2
COMP-10	2	2	1	2
COMP-11	2	1	1	2
COMP-12	3	3	3	2
COMP-13	2	3	3	2
COMP-14	2	2	3	2
COMP-15	2	2	3	2

10

Debería resultar evidente por la Tabla 14 que sólo se obtuvieron resultados excelentes de flexibilidad, dureza al lápiz y resistencia a la intemperie para las muestras INV-1 a INV-9.

15

Se repitió exactamente el mismo experimento en tres experimentos, excepto que se sustituyó el pigmento amarillo PY150 por PY151, PY155 y PY180. En cuanto a la decoloración por efecto de la luz, para PY180 se obtuvieron

## ES 2 611 179 T3

resultados muy similares a los de PY150, mientras que los resultados de decoloración por efecto de la luz fueron visiblemente mejores con PY151 y, especialmente, con PY155.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de impresión por inyección de tinta para producir imágenes duraderas para uso en exteriores, incluyendo dicho método los pasos de:
  - a) imprimir por inyección de tinta sobre un sustrato una imprimación incolora curable por radiación UV que incluye monómeros monofuncionales en una proporción que se encuentra dentro de un rango de 40% en peso a 65% en peso con respecto al peso total de la imprimación incolora curable por radiación UV,
  - 10 b) curar al menos parcialmente por radiación UV la imprimación incolora curable por radiación UV impresa por inyección de tinta, e
  - c) imprimir por inyección de tinta sobre la imprimación incolora curable por radiación UV al menos parcialmente curada una o más tintas de inyección de color curables por radiación UV que incluyen monómeros monofuncionales en una proporción que se encuentra dentro del rango de 30% en peso a 60% en peso con respecto al peso total de las tintas de inyección de color curables por radiación UV,
  - 15 en el que una relación entre el % en peso de monómeros monofuncionales en la imprimación incolora curable por radiación UV y el % en peso de monómeros monofuncionales en las una o más tintas de inyección de color curables por radiación UV es de entre 0,65 y 2,10.
- 20 2. Método de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 1, en el que la diferencia absoluta en % en peso de monómeros monofuncionales en la imprimación incolora curable por radiación UV y el % en peso de monómeros monofuncionales en las una o más tintas de inyección de color curables por radiación UV es de al menos un 8% en peso.
- 25 3. Método de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 1 ó 2, en el que los monómeros monofuncionales en la imprimación incolora curable por radiación UV constan de monoacrilatos.
- 30 4. Método de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los monómeros monofuncionales en las una o más tintas de inyección de color curables por radiación UV constan de monoacrilatos.
- 35 5. Método de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la imprimación incolora curable por radiación UV y las una o más tintas de inyección de color curables por radiación UV son composiciones curables por radicales libres.
- 40 6. Método de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la imprimación incolora curable por radiación UV incluye más de un 6% en peso de un fotoiniciador de tipo óxido de fosfina.
- 45 7. Método de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 6, en el que el fotoiniciador de tipo óxido de fosfina es óxido de 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfina.
8. Método de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que las una o más tintas de inyección de color curables por radiación UV incluyen una tinta de inyección amarilla curable por radiación UV que incluye un pigmento seleccionado del grupo que consta de C.I Pigment Yellow 150, C.I Pigment Yellow 151, C.I Pigment Yellow 155 y C.I Pigment Yellow 180.
9. Método de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 8, en el que el pigmento es C.I. Pigment Yellow 155.
- 50 10. Método de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la imprimación incolora curable por radiación UV no incluye un fotoiniciador de tipo tioxantona.
- 55 11. Método de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la tensión superficial de la imprimación incolora curable por radiación UV es al menos 2 mN/m superior a la tensión superficial de las una o más tintas de inyección de color curables por radiación UV.
- 60 12. Método de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que las una o más tintas de inyección de color curables por radiación UV forman un conjunto de tintas de inyección CMYK curables por radiación UV.
- 65 13. Artículo para exteriores que comprende una imagen obtenida por el método de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Artículo para exteriores según la reivindicación 13 seleccionado del grupo que consta de carteles, vallas publicitarias, pancartas, carteles de exposiciones, anuncios de construcción y paneles publicitarios.