

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 486**

51 Int. Cl.:

C09D 11/101 (2014.01)

C09D 11/30 (2014.01)

C07D 263/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.08.2014 PCT/EP2014/066767**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.02.2015 WO15022228**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2014 E 14747646 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 3033399**

54 Título: **Tinta de impresión con inyección de tinta que comprende N-viniloxazolidinona**

30 Prioridad:

12.08.2013 EP 13180035

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

20.02.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**GUENTHER, ERHARD;
ABDALLAH, RADWAN;
DANDOLA, GIOVANNI;
KUNSMANN-KEITEL, DAGMAR PASCALE y
LOISEL, EDOUARD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

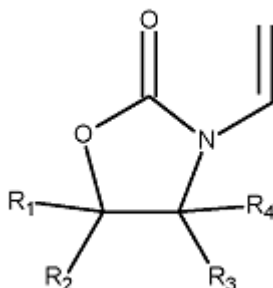
ES 2 655 486 T3

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

Tinta de impresión con inyección de tinta que comprende N-viniloxazolidinona

La invención se refiere al uso de a composición curable por radiación como tinta de impresión para impresión con inyección de tinta, en la que la composición curable por radiación comprende N-viniloxazolidinona de fórmula I



5

en la que R₁ a R₄ independientemente el uno del otro son un átomo de hidrógeno o un radical orgánico que no tiene más de 10 átomos de carbono.

A menudo como tintas de impresión se usan composiciones curables por radiación. Con las composiciones curables por radiación no se requieren disolventes que se tengan que retirar durante o después del proceso de impresión. Incluso sin disolvente, la tinta de impresión debería ser fluida a temperatura ambiente. Para este fin, las tintas de impresión comprenden frecuentemente los denominados diluyentes reactivos; estos son compuestos de bajo peso molecular que llegan a formar parte del revestimiento resultante después del curado. La elección de los diluyentes reactivos también influye en las características de rendimiento de los sustratos impresos obtenidos.

El documento EP-A-555 069 desvela que las características de rendimiento de las composiciones curables por radiación se pueden mejorar añadiendo monómeros sólidos, en particular N-vinilcaprolactama. Sin embargo, la manipulación de los monómeros sólidos de este tipo no es ventajosa. De acuerdo con el documento WO 2010/057839, la N-vinilcaprolactama se puede reemplazar por una mezcla de N-vinilcaprolactama con una N-vinilamida.

El documento de patente US 4 639 472 desvela composiciones curables por radiación que comprenden N-viniloxazolidinona. Se mencionan tintas de impresión como una posible aplicación de las composiciones curables por radiación de este tipo.

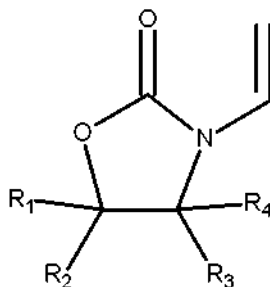
Un proceso de impresión de importancia en particular es la impresión con inyección de tinta. En un proceso de impresión con inyección de tinta, las gotitas de la tinta de impresión están cargadas de forma eléctrica hasta un grado específico. Las gotitas que portan una carga eléctrica de este tipo están sometidas a un campo electrostático que desvía las gotitas de su camino al sustrato a imprimir. Las gotitas que portan una carga más elevada se desvían más por el campo electrostático, obteniendo de ese modo la impresión deseada. Se conoce el uso de composiciones curables por radiación como tinta de impresión para impresión con inyección de tinta.

En el caso de tintas de impresión con inyección de tinta, en particular tintas de impresión con inyección de tinta curables con UV, es importante que la adherencia de la tinta de impresión al sustrato a imprimir sea muy buena. La adherencia a sustratos de plástico, no polares similares al polipropileno es particularmente fundamental. Además en procesos de impresión con inyección de tinta es importante una baja viscosidad de la tinta de impresión, que permite una formación rápida y fácil de gotitas. Las tintas curables con UV para impresión con inyección de tinta normalmente están libres de disolventes, por lo tanto los propios compuestos curables por radiación deberían tener una viscosidad suficientemente baja. Además, se requiere de una alta reactividad en el curado por radiación, de modo que el proceso de impresión y curación se desarrolle de forma rápida y fácil.

Un objeto de la presente invención son tintas de impresión, en particular tintas de impresión curables por radiación, para impresión con inyección de tinta. Las tintas de impresión deberían tener una alta reactividad en el curado por radiación, una baja viscosidad y deberían permitir un proceso de impresión con inyección de tinta con buenas características con respecto al rendimiento del proceso y el sustrato impreso obtenido. En particular, la tinta de impresión debería tener una buena adherencia a sustratos no polares, por ejemplo al polipropileno.

Por consiguiente, se ha encontrado un proceso de impresión con inyección de tinta en el que la composición curable por radiación mencionada anteriormente se usa como tinta de impresión.

La composición curable por radiación que se usa como tinta de impresión en impresión con inyección de tinta comprende una N-viniloxazolidinona de fórmula I



5 en la que R₁ a R₄ independientemente el uno del otro son un átomo de hidrógeno o un radical orgánico que no tiene más de 10 átomos de carbono.

Preferentemente al menos dos de R₁ a R₄ en la fórmula I son un átomo de hidrógeno.

En una realización preferente en particular y al menos dos de R₁ a R₄ en la fórmula I son un átomo de hidrógeno y cualquier R₁ a R₄ restante es un radical orgánico que no tiene más de 10 átomos de carbono.

Preferentemente el radical orgánico no tiene más de 4 átomos de carbono.

10 En una realización preferente en particular el radical orgánico es un radical alquilo o alcoxi.

En una realización preferente el radical orgánico es un radical alquilo de C₁ a C₄ o un radical alcoxi de C₁ a C₄.

En una realización más preferente el radical orgánico es un radical metilo.

15 Como ejemplos de N-viniloxazolidinona se pueden mencionar compuestos de fórmula I, en la que todos de R₁ a R₄ son un átomo de hidrógeno (de forma abreviada NVO) o R₁ es un radical alquilo de C₁ a C₄, en particular un radical metilo, y todos de R₂ a R₄ son un átomo de hidrógeno (N-vinil-5-metil oxazolidinona, de forma abreviada NVMO) o R₁ y R₂ son un átomo de hidrógeno y R₃ y R₄ son un radical alquilo de C₁ a C₄ radical, en particular un radical metilo.

NVO y NVMO son particularmente preferentes, el más preferente es NVMO.

Se entiende que cualquier referencia a la N-viniloxazolidinona en la presente memoria descriptiva de patente también incluye una mezcla de diferentes N-viniloxazolidinonas de fórmula I.

20 Se conoce la síntesis de compuestos de N-viniloxazolidinona de fórmula I. La N-viniloxazolidinona se puede producir de acuerdo con el proceso que se describe en el documento de Patente de Estados Unidos N.º US 4 831 153 mediante pirólisis de N-(1-hidroxialquil)-2-oxazolidinona. Preferentemente se sintetiza de acuerdo con el proceso bien conocido de Reppe por reacción de acetileno con oxazolidinona.

Después de la síntesis, la N-viniloxazolidinona se puede estabilizar para prevenir una polimerización prematura.

25 Todos los estabilizantes adecuados son estabilizantes habituales que previenen la polimerización prematura en el caso de la N-viniloxazolidinona de fórmula I. También son particularmente adecuadas las mezclas de estabilizantes. Como agentes estabilizantes se pueden mencionar compuestos de nitroxilo, tales como 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-hidroxi-1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, derivados de fenol con al menos un sustituyente en la posición alfa con respecto al grupo fenol, tales como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, tocoferoles, quinonas y hidroquinonas, tales como éter monometílico de hidroquinona, compuestos de N-oxilo, aminas y fenilendiaminas
30 aromáticas, iminas, sulfonamidas, oximas, hidroxilaminas, derivados de urea, compuestos que contienen fósforo, compuestos que contienen azufre, agentes formadores de complejos basados en tetraazaanuleno (TAA) y/o sales metálicas, y, si fuera apropiado, mezclas de los mismos. Los compuestos que contienen fósforo son, por ejemplo, trifenilfosfina, trifenilfosfito, ácido hipofosforoso, fosfito de trionilo, fosfito de trietilo o difenilisopropilfosfina).

35 La composición curable por radiación comprende de forma particularmente preferente al menos un 0,5 % en peso, de forma particularmente preferente al menos un 2,5 % en peso, más de forma particularmente preferente al menos un 5 % en peso y en una realización particularmente preferente al menos un 10 % en peso de la N-viniloxazolidinona.

La composición curable por radiación comprende de forma particularmente preferente hasta un 80 % en peso, de forma particularmente preferente hasta un 60 % en peso, de forma más particularmente preferente hasta un 50 % en peso y en una realización particularmente preferente hasta un 40 % en peso, respectivamente hasta un 30 % en peso de la N-viniloxazolidinona.

- 5 Por lo tanto la composición curable por radiación que se usa como tinta de impresión con inyección de tinta puede comprender por ejemplo de un 0,5 % a un 50 % en peso, en particular de un 2,5 % a un 40 % en peso y de forma particularmente preferente de un 5 % a un 30 % en peso de la N-viniloxazolidinona.

Todos los porcentajes mencionados anteriormente se basan en el peso de la composición curable por radiación total que se usa como tinta de impresión con inyección de tinta.

- 10 La composición curable por radiación puede comprender componentes adicionales, por ejemplo compuestos o aditivos adicionales curables por radiación, tales como estabilizantes, fotoiniciadores, etc.

Los compuestos curables por radiación adicionales pueden ser compuestos con grupos etilénicamente insaturados, polimerizables tales como, por ejemplo, grupos vinilo, tales como grupos vinil éter, éster de vinilo o N-vinilo, grupos alilo o grupos (met)acrilóilo.

- 15 La expresión "grupo (met)acrilóilo" representa un grupo acrilóilo o un grupo metacrilóilo, de forma particularmente preferente un grupo acrilóilo.

En lo sucesivo en el presente documento los compuestos con al menos un grupo (met)acrilóilo se denominan compuestos de (met)acrilóilo para abreviar.

Los compuestos curables por radiación adicionales de este tipo pueden ser monómeros u oligómeros.

- 20 Monómeros

En el presente documento se define que los monómeros son compuestos que tienen un grupo etilénicamente insaturado, polimerizable. De forma particularmente preferente los monómeros tienen un peso molecular inferior a 300, en particular inferior a 200, g/mol. En particular sirven como diluyentes de reactivo. Los posibles monómeros Se seleccionan, por ejemplo, entre (met)acrilatos de alquilo C1-C20, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos de vinilo que tienen hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, vinil éteres de alcoholes que comprenden 1 a 10 átomos de carbono.

- 25

Los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono son, por ejemplo, vinil laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo y acetato de vinilo.

- 30 Los compuestos de vinilo aromáticos adecuados son viniltolueno, α - y p-metilestireno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno.

Algunos ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Como vinil éteres se pueden mencionar vinil metil éter o vinil isobutil éter. Son preferentes los vinil éteres de alcoholes que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono.

- 35 Los (met)acrilatos adecuados en particular acrilatos y metacrilatos de alquilo de C1 a C10, especialmente acrilatos y metacrilatos de alquilo de C1 a C8.

Son muy particularmente preferentes acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo y mezclas de estos monómeros.

Además también son adecuados los monómeros polares que se sustituyen con un grupo isocianato, amino, amido, epoxi, hidroxilo o grupos ácidos.

- 40 Por ejemplo, se pueden mencionar monómeros que tienen grupos carboxilo, sulfo o ácido fosfónico (por ejemplo, ácido vinilfosfónico). Los grupos carboxilo son preferentes. Por ejemplo, se pueden mencionar ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico o ácido acrilóiloxipropiónico.

Los monómeros adicionales son, por ejemplo, también monómeros que comprenden grupos hidroxilo, en particular (met)acrilatos de hidroxialquilo C1-C10, (met)acrilamida y monómeros que comprenden grupos ureído, tales como (met)acrilatos de ureído.

- 45

Como monómeros adicionales también se pueden mencionar mono(met)acrilatos de alcoholes dihidricos o polihidricos, por ejemplo monoacrilatos o monometacrilatos de etilenglicol o propilenglicol.

También son adecuados los productos de reacción del ácido (met)acrílico y monoepóxidos, por ejemplo fenil glicidil éter o versatato de glicidilo.

- 5 Como monómeros adicionales también se pueden mencionar mono(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, (met)acrilatos de amino, tales como (met)acrilato de 2-aminoetilo, o N-vinilpirrolidona o N-vinil-N-metilacetamida. En una realización preferente los monómeros son compuestos con un grupo (met)acrilóilo.

Oligómeros

- 10 En el presente documento se define que los oligómeros son compuestos que tienen de dos a diez grupos etilénicamente insaturados, polimerizables. Son preferentes los compuestos que tienen como promedio de 1,5 a 6, en particular de 2 a 5 grupos polimerizables.

El peso molecular medio en peso P_m de los oligómeros es preferentemente al menos 300, más preferentemente al menos 500 g/mol; el P_m es preferentemente inferior a 5000, en particular preferentemente inferior a 3000, g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como patrón y tetrahidrofurano como eluyente).

- 15

Los oligómeros son en particular compuestos de (met)acrilóilo.

Los oligómeros son en particular (met)acrilatos de alcoholes polifuncionales o de alcoholes polifuncionales alcoxilados.

- 20 Los ejemplos de los alcoholes de este tipo son alcoholes bifuncionales, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, neopentilglicol, compuestos fenólicos alcoxilados, tales como bisfenoles etoxilados o propoxilados, ciclohexanodimetanol, alcoholes trifuncionales y funcionales superiores, tales como glicerol, trimetilolpropano, butanotriol, trimetiletano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol y los correspondientes alcoholes alcoxilados, en particular etoxilados y propoxilados.

- 25

Los alcoholes alcoxilados se pueden obtener de una manera conocida haciendo reaccionar los mencionados alcoholes anteriormente con óxidos de alquileo, en particular óxido de etileno u óxido de propileno. El grado de alcoxilación con respecto al grupo hidroxilo es preferentemente de 0 a 10, es decir 1 mol del grupo hidroxilo se puede alcoxilar preferentemente con hasta 10 moles de óxidos de alquileo.

- 30 Como oligómeros también se pueden mencionar (met)acrilatos de poliesteres.

Los poliesteres adecuados son, por ejemplo, los que se pueden preparar mediante esterificación de ácidos policarboxílicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos, con polioles, preferentemente dioles. La persona con experiencia en la materia conoce materiales de partida para los poliésteres de este tipo que contienen grupos hidroxilo. Preferentemente los ácidos dicarboxílicos usados son ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido o-ftálico, los isómeros y productos de hidrogenación de los mismos y derivados esterificables, tales como anhídridos o ésteres de dialquilo de dichos ácidos. También son adecuados el ácido maleico, ácido fumárico, ácido tetrahidroftálico o los anhídridos de los mismos. Los polioles adecuados son los alcoholes mencionados anteriormente, preferentemente etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, neopentil glicol, ciclohexanodimetanol y poliglicoles de tipo etilenglicol y propilenglicol.

- 35

Los (met)acrilatos de poliesteres se pueden preparar en una pluralidad de etapas o en una etapa, como se describe, por ejemplo, en el documento EP 279 303, a partir de ácido acrílico, ácido policarboxílico y poliol.

- 40

Los (met)acrilatos de epóxido o (met)acrilatos de uretano también pueden ser oligómeros adecuados.

Los (met)acrilatos de epóxido son, por ejemplo, los que se pueden obtener por reacción de olefinas epoxidadas o poli- o mono- o diglicidil éteres, tales como bisfenol A diglicidil éter, con ácido (met)acrílico.

- 45 La reacción es conocida por la persona experta en la materia y se describe, por ejemplo, en R. Holmann, U.V. Y E.B. Curing Formulation for Printing Inks and Paints, London 1984.

Los (met)acrilatos de uretano son productos de reacción en particular de (met)acrilatos de hidroxialquilo con poli- o di-isocianatos (véase también R. Holmann, U.V. y E.B. Curing Formulation for Printing Inks and Paints, London

1984).

Los compuestos mencionados anteriormente pueden comprender grupos funcionales adicionales, por ejemplo grupos hidroxilo que no están esterificados con ácido (met)acrilico.

- 5 Los oligómeros adicionales son, por ejemplo, poliésteres insaturados de bajo peso molecular que en particular tienen dobles enlaces como resultado de un contenido de ácido maleico o ácido fumárico y se pueden copolimerizar.

Los oligómeros preferentes son fluidos a 20 °C, 100 kPa.

En una realización preferente, los oligómeros son compuestos de (met)acrilóilo, en particular (met)acrilatos de alcoholes polifuncionales, en particular compuestos de (met)acrilóilo que, aparte de los grupos hidroxilo o los grupos éter no tienen grupos funcionales adicionales.

- 10 Los oligómeros más preferentes son compuestos de (met)acrilóilo que son fluidos a 20 °C, 100 kPa, y tienen de 2 a 4 grupos (met)acrilóilo.

Polímeros

- 15 Además de los monómeros y/u oligómeros mencionados anteriormente, la composición curable por radiación may puede comprender polímeros que ya tienen un peso molecular elevado. Los polímeros de este tipo pueden tener un peso molecular P_m superior a 3000, en particular superior a 5000 (determinado mediante cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como patrón y tetrahidrofurano como eluyente).

- 20 Los polímeros adecuados pueden tener grupos reactivos, por ejemplo grupos etilénicamente insaturados, polimerizables u otros grupos funcionales que reaccionan con los grupos correspondientes de cualquier monómero u oligómero, de modo que la formación de enlaces de los monómeros u oligómeros mencionados anteriormente se produce durante el curado. Sin embargo, también son adecuados los polímeros sin grupos de este tipo, que posteriormente forman una fase continua independiente o una red de interpenetración en el revestimiento obtenido.

- 25 Los polímeros adecuados son, por ejemplo, poliésteres, poliaductos, en particular poliuretanos, o polímeros que se pueden obtener mediante polimerización de radicales libres. Los polímeros que se pueden obtener mediante polimerización de radicales libres son particularmente adecuados, preferentemente los que comprenden al menos un 40 % en peso, de forma particularmente preferente al menos un 60 % en peso, de forma muy particularmente preferente al menos un 80 % en peso, de los denominados monómeros principales, seleccionados entre (met)acrilatos de alquilo C1-C20, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de carbono, viniléteres de monoalcoholes que comprenden hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo que tienen hasta 20 átomos de carbono y/o nitrilos etilénicamente insaturados.

- 30 En una realización preferente la composición curable por radiación que se usa como tinta de impresión con inyección de tinta comprende compuestos de (met)acrilóilo.

En una realización particularmente preferente, la composición curable por radiación que se usa como tinta de impresión con inyección de tinta comprende monómeros con grupos (met)acrilóilo (de forma abreviada monómeros y/u oligómeros de (met)acrilóilo con compuestos de (met)acrilóilo (de forma abreviada oligómeros de (met)acrilóilo).

- 35 En una realización específicamente preferente, la composición curable por radiación que se usa como tinta de impresión con inyección de tinta comprende oligómeros de (met)acrilóilo, preferentemente oligómeros de (met)acrilóilo con dos a cinco grupos (met)acrilóilo.

En una realización preferente al menos un 70 % en peso de todos los compuestos curables por radiación de la composición curable por radiación son compuestos de (met)acrilóilo y la N-viniloxazolidinona.

- 40 Además de los compuestos curables por radiación, la composición curable por radiación puede comprender aditivos, por ejemplo pigmentos, incluyendo pigmentos de efecto, colorantes, cargas, estabilizantes, por ejemplo absorbentes de UV, antioxidantes o biocidas, agentes de nivelación, agentes antiespumantes, agentes humectantes, agentes antiestáticos, etc.

- 45 La composición curable por radiación puede comprender agua o disolventes orgánicos. Preferentemente comprende poca cantidad o ninguna de agua o disolvente orgánico (compuesto fluido no reactivo a 20 °C, 100 kPa).

En una realización preferente, la composición curable por radiación comprende menos de un 20 % en peso de agua o disolventes orgánicos, de forma particularmente preferente menos de 10 partes en peso y en particular menos de 5

partes en peso de agua o disolventes orgánicos, basándose en 100 partes en peso de tinta de impresión. De forma muy particularmente preferente, la composición curable por radiación comprende sustancialmente nada o menos de un 1 % en peso de agua o disolventes orgánicos.

Preferentemente, la composición curable por radiación comprende al menos un fotoiniciador.

- 5 El fotoiniciador puede ser, por ejemplo, los denominados α -escindidores, es decir, fotoiniciadores en los que un enlace químico se escinde de modo que se forman 2 radicales libres, que inician las reacciones de reticulación o polimerización adicionales.

Por ejemplo, se pueden mencionar los óxidos de acilfosfina (las marcas Lucirin® de BASF), hidroxialquilfenonas (por ejemplo, Irgacure® 184), derivados de benzoína, derivados de bencilo, dialquiloxiacetofenonas.

- 10 En particular, también pueden ser los denominados a tractores de H que retiran un átomo de hidrógeno de la cadena del polímero; por ejemplo, se trata de fotoiniciadores que tienen un grupo carbonilo. Este grupo carbonilo se desplaza en un enlace C-H con formación de un grupo C-C-O-H.

En particular, en el presente documento se pueden mencionar acetofenona, benzofenona y derivados de las mismas.

- 15 También se pueden mencionar benzoínas o éteres de benzoína.

Los fotoiniciadores se pueden usar solos o como una mezcla, siendo también particularmente adecuadas las mezclas de fotoiniciadores que tienen diferentes modos de acción.

Los fotoiniciadores también se pueden unir a un polímero u oligómero mencionado anteriormente, si estuviera presente.

- 20 En el caso de curado térmico o una combinación de curado por radiación y curado térmico, se pueden añadir uno o más iniciadores activables por vía térmica, tales como peróxidos, compuestos azo, etc..

La composición curable por radiación generalmente comprende al menos un colorante o un pigmento.

La composición curable por radiación se puede preparar que cualquier manera deseada mediante la adición de los componentes individuales en cualquier secuencia y mezclando.

- 25 La composición curable por radiación se usa como tinta de impresión en impresión con inyección de tinta.

La composición curable por radiación se imprime en sustratos y de forma preferente posteriormente se cura con radiación.

- 30 Se pueden imprimir diferentes sustratos, por ejemplo, papel, películas de metal o películas de polímero, tales como tereftalato de polietileno, poliamida, poliestireno, cloruro de polivinilo, policarbonato, poliolefinas tales como polietileno o polipropileno o aluminio. En particular, los sustratos de poliolefina tales como sustratos de polietileno o sustratos de polipropileno se pueden imprimir, incluso si no están tratados previamente con corona.

Una realización preferente de la presente invención es un proceso de impresión con inyección de tinta, en el que se imprime un sustrato de polipropileno o un sustrato de polietileno. Un sustrato más preferente es el polietileno.

- 35 La composición curable por radiación tiene buenas características de rendimiento de impresión con inyección de tinta; presenta una reactividad elevada en el curado por radiación, una baja viscosidad y da como resultado una impresión con una adherencia muy buena, especialmente buena adherencia a películas de polímero, en particular al polipropileno. En particular una ventaja de la composición curable por radiación es que requiere diluyente menos reactivo. En comparación con otros diluyentes reactivos se requieren menos N-vinil oxazolidinona para obtener una composición curable por radiación con una viscosidad lo suficientemente baja y con una aptitud muy buena como
40 tinta de impresión a la inyección de tinta.

Ejemplos

Ejemplo 1

Como N-viniloxazolidinona se usó un compuesto de fórmula I con R₁ a R₄ siendo un átomo de hidrógeno (de forma abreviada NVO) y se usó un compuesto con R₁ siendo un radical metilo y todos de R₂ a R₄ siendo hidrógeno (N-vinil-

5-metil oxazolidinona, de forma abreviada NVMO).

Como diluyente reactivo se usó NVO en tintas de impresión con inyección de tinta.

Para comparación se prepararon tintas de impresión con inyección de tinta idénticas usando N-vinilcaprolactama (NVC) y 4-acriloil morfolina (ACMO) que son diluyentes reactivos bien conocidos.

- 5 Para este fin, se preparó una tinta de impresión mezclando oligómeros que contenían grupos acrilato (productos Laromer® de BASF), agentes dispersantes y pigmento (pasta de pigmento) y a continuación se añadieron los monómeros mencionados anteriormente y como monómero adicional acrilato de isobornilo.

- 10 Las tintas de impresión se aplicaron al sustrato por medio de un aplicador de/y se expusieron a una energía de 120 W/m en una unidad de exposición a UV equipada con una lámpara de mercurio de UV de alta presión. El sustrato revestido se depositó en la banda que se pasa bajo la lámpara UV. Con velocidades bajas de la banda, la exposición a la radiación es larga. La velocidad de la banda se aumentó en etapas de 5 m/min se comprobó si el revestimiento estaba curado mediante ensayo mecánico (raspado). La velocidad de la banda más elevada posible es una medida de la reactividad.

Adherencia

- 15 Para la investigación de la adherencia de los revestimientos obtenidos, se usó una cinta adhesiva "Crystal" de Scotch. La cinta adhesiva se pegó al revestimiento expuesto y se retiró de nuevo y se determinó si el revestimiento se había desprendido con la misma. La velocidad de la banda para la preparación de las capas fue de 15 m/min, respectivamente 3 veces a 15 m/min (3 x 15). El grosor de la capa era de 6, respectivamente 12 µm.

Clasificación 0 (sin deslaminación) - 5 (deslaminación completa)

- 20 La composición de las tintas de impresión y los resultados del ensayo de adherencia se encontrarán en la Tabla 1.

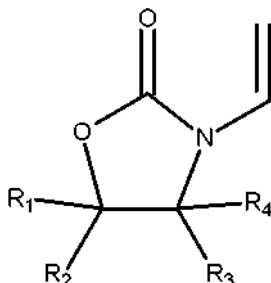
Tabla 1: Tinta de impresión con inyección de tinta

Ejemplo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo de Comparación 1	Ejemplo de Comparación 2
Monómero	NVO	NVMO	ACMO	NVC
Partes en peso del monómero mencionado anteriormente	30	30	30	30
Acrilato de isobornilo [partes en peso]	32	32	32	32
Laromer® PO 77 F	8	8	8	8
Laromer® DPGDA	10,4	10,4	10,4	10,4
Base de Molienda UV Cian (pigmento) [partes en peso]	10	10	10	10
Lucirin® TPO XL [partes en peso] (fotoiniciador)	3,5	3,5	3,5	3,5
Darocur® 1173 [partes en peso] (fotoiniciador)	4	4	4	4
Aditivos adicionales (partes en peso)	2,1	2,1	2,1	2,1
Total [partes en peso]	100	100	100	100
Viscosidad I.C.I a 23 °C, 1/20 s [mPas]	Inferior 10	Inferior 10	13	15
Velocidad de la banda [m/min] a la que la muestra todavía se puede curar (capa de 6 µm) (medida de la reactividad)	40	40	35	30
Adherencia (capa de 6 µm, velocidad de banda 15 m/min)				
Película de tereftalato de polietileno (PET X13 Melinax)	0	1	5	0

Ejemplo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo de Comparación 1	Ejemplo de Comparación 2
Película de polietileno	0	1	2	1
Película de polietileno	1	1	3	1
Adherencia (capa de 12 µm, velocidad de banda 3 x 15 m/min)				
Película de tereftalato de polietileno	5	0	5	5
Película de polietileno	0	0	5	5
Película de polipropileno	5	5	5	5
Ejemplo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo de Comparación 1	Ejemplo de Comparación 2
Adherencia (capa de 24 µm, velocidad de banda 3 x 15 m/min para ejemplos de comparación, 2 x 15 m/min para ejemplos)				
Película de tereftalato de polietileno	5	5	5	5
Película de polietileno	0	0	5	5
Película de polipropileno	0	0	5	5

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición curable por radiación como tinta de impresión para impresión con inyección de tinta, en la que la composición curable por radiación comprende N-viniloxazolidinona de fórmula I



- 5 en la que R₁ a R₄ independientemente el uno del otro son un átomo de hidrógeno o un radical orgánico que no tiene más de 10 átomos de carbono.
2. Uso de una composición curable por radiación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que y al menos dos de R₁ a R₄ en la fórmula I son un átomo de hidrógeno y cualquier R₁ a R₄ restante es un radical orgánico que no tiene más de 10 átomos de carbono.
- 10 3. Uso de una composición curable por radiación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la N-viniloxazolidinona de fórmula I es un compuesto con todos de R₁ a R₄ siendo un átomo de hidrógeno o un compuesto con R₁ siendo un grupo alquilo de C1 a C4 y todos de R₂ a R₄ siendo un átomo de hidrógeno o un compuesto con R₁ y R₂ siendo un átomo de hidrógeno y R₃ y R₄ siendo un grupo alquilo de C1 a C4.
- 15 4. Uso de una composición curable por radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las que la composición curable por radiación comprende la N-viniloxazolidinona en una cantidad de un 0,5 % a un 80 % en peso.
5. Uso de una composición curable por radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en las que la composición curable por radiación comprende adicionalmente compuestos que tienen al menos un grupo (met)acrilóilo (en lo sucesivo en el presente documento denominados compuestos de (met)acrilóilo para abreviar).
- 20 6. Uso de una composición curable por radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en las que la composición curable por radiación comprende compuestos de (met)acrilóilo que tienen de dos a cinco grupos (met)acrilóilo.
- 25 7. Uso de una composición curable por radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que al menos un 70 % en peso de todos los compuestos curables por radiación de la composición curable por radiación son compuestos de (met)acrilóilo y la N-viniloxazolidinona.
8. Uso de una composición curable por radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en las que la composición curable por radiación comprende menos de un 10 % en peso de agua o disolventes orgánicos.
9. Uso de una composición curable por radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en las que la composición curable por radiación comprende al menos un fotoiniciador.
- 30 10. Proceso de impresión con inyección de tinta en el que la composición curable por radiación de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 se usa como tinta de impresión.
11. Proceso de impresión con inyección de tinta de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la composición curable por radiación se imprime en sustratos y posteriormente se cura por radiación.
- 35 12. Proceso de impresión con inyección de tinta de acuerdo con la reivindicación 10 o 11, en el que se imprime un sustrato de polipropileno.