

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 356**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/01** (2014.01)

**C09D 11/38** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2012** E 12182522 (8)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018** EP 2703457

54 Título: **Tintas de inyección de baja viscosidad curables por radiación por radicales libres**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.06.2018**

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

72 Inventor/es:  
**LOCCUFIER, JOHAN y**  
**DE MONDT, ROEL**

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

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 671 356 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Tintas de inyección de baja viscosidad curables por radiación por radicales libres

- 5 Campo de la invención
- La presente invención hace referencia a una tinta de inyección curable por radiación por radicales libres que es adecuada para la impresión digital de envases para alimentos.
- 10 Antecedentes de la invención
- En la impresión de envases en tiradas cortas se está yendo de las técnicas de impresión convencionales, tales como la impresión offset, a la impresión digital, siendo la inyección de tinta una de las tecnologías preferidas. En la impresión por inyección de tinta, gotas minúsculas de tinta se proyectan directamente sobre una superficie receptora de tinta sin que haya contacto físico entre el dispositivo de impresión y el receptor de tinta. El dispositivo de impresión almacena los datos de impresión electrónicamente y controla un mecanismo para eyectar las gotas a modo de imagen sobre un receptor de tinta. Dentro de la inyección de tinta para la impresión digital de envases, está teniendo lugar una evidente evolución hacia una mayor calidad de imagen y velocidades de impresión más elevadas. Para satisfacer estos requisitos, se hace necesario diseñar un nuevo cabezal de impresión. Estos cabezales de impresión requieren un diseño de tinta específico, ya que sólo pueden funcionar con tintas de muy baja viscosidad. Las tintas para la impresión digital de envases en tiradas cortas, a alta velocidad y con una resolución elevada tienen que reunir una baja viscosidad, una alta velocidad de curado y propiedades de baja migración tras el curado.
- 25 Se sabe que los fotoiniciadores poliméricos mejoran las malas propiedades migratorias tras el curado, pero que también aumentan la viscosidad. Hasta los fotoiniciadores poliméricos con un diseño compact, tales como los fotoiniciadores hiperramificados divulgados en el documento EP **1616921** A (AGFA), aumentan por lo general demasiado la viscosidad de composiciones curables por radiación para los nuevos diseños de cabezal de impresión.
- 30 Los fotoiniciadores polimerizables también son conocidos para mejorar las propiedades reducidas de migración tras el curado. Por ejemplo, en el documento EP **2161264** A (AGFA) se divulgan fotoiniciadores polimerizables Norrish tipo II que comprendan un grupo benzofenona o un grupo tioxantona en tintas de inyección que presentan cantidades extraíbles reducidas de los fotoiniciadores y de sus residuos tras el curado.
- 35 Para satisfacer la demanda de que la viscosidad sea muy reducida, hay que minimizar la cantidad de monómeros y oligómeros multifuncionales. Como resultado de esto, cada vez resulta más difícil evitar la presencia de pequeñas cantidades de monómeros residuales sin reaccionar. Estos monómeros residuales son capaces de migrar a través de sustratos de barrera especialmente baja, normalmente, más generalmente, poliolefinas y, más concretamente, polietileno y polipropileno biaxialmente orientado, o provocan un maculado de la parte trasera de los sustratos cuando las impresiones se guardan en forma de rollo.
- 40 En el documento **EP 0997508** A (AGFA), en el que se divulgan composiciones de tinta curable por radiación que comprenden monómeros curables por radiación que contienen funciones éter vinílico y (met)acrilato, se han descrito monómeros que son particularmente interesantes a la hora de obtener tintas de inyección de viscosidad reducida.
- 45 Además, en los documentos **WO 2010/069758** A (AGFA), **WO 2010/133381** A (AGFA) y **WO 2009/147057** A (AGFA) se han dado a conocer, como diluyentes preferidos para la obtención de tintas de inyección curables por radiación aptas para alimentos, monómeros curables por radiación que contienen funciones éter vinílico y (met)acrilato.
- 50 En el documento **US 2008045618** (HEXION) se divulga una tinta curable híbrida de baja viscosidad que comprende un componente de viniléter, un componente de monoacrilato, un iniciador de polimerización fotocatiónica y un fotoiniciador de radicales libres, en el que la formulación de la tinta de baja viscosidad no contiene un monómero epoxifuncional.
- 55 Puede influirse en la tasa y en la plenitud de una polimerización a través del tipo y de la concentración de los monómeros mono y polifuncionales que están presentes en una tinta. Los monómeros monofuncionales sólo tienen un grupo funcional polimerizable que puede tomar parte en el proceso de polimerización y, además, normalmente tienen una viscosidad más baja, según lo cual la polimerización puede proseguir durante más tiempo que en el caso de los monómeros polifuncionales, pero al final cierta cantidad de monómeros sin reaccionar queda atrapada en la capa polimerizada. En general, es más probable que los monómeros polifuncionales participen en la polimerización porque tienen dos o más grupos funcionales polimerizables. Sin embargo, como pueden reaccionar más rápida y frecuentemente, la vitrificación de la capa se produce mucho más rápidamente, lo que da lugar a que queden atrapados en la red polimerizada monómeros polifuncionales sin reaccionar. Estos monómeros atrapados contribuyen significativamente a los residuos extraíbles que limitan las posibilidades de uso de la impresión por inyección de tinta en aplicaciones de envasado alimentario.
- 65

5 En el documento **WO 2009/053348** A (AGFA) se divulgan monómeros para tintas de inyección curables por radiación de viscosidad reducida para envasado alimentario que comprenden al menos un acrilato y al menos un grupo polimerizable por radicales libres elegido del grupo compuesto por un éter de vinilo, un éter de alilo y un éster de alilo. Durante la polimerización puede controlarse mejor la vitrificación empleando monómeros polifuncionales que tienen grupos polimerizables de reactividad diferente. Los expertos en la técnica a veces llaman monómeros controladores de vitrificación a tales monómeros.

10 No obstante, se ha descubierto, tal y como se da a conocer en el documento **WO 2009/053348** A (AGFA), que estos monómeros controladores de vitrificación son particularmente propensos a migrar a través de sustratos de poliolefina, como el polietileno o el polipropileno biaxialmente orientado, o incluso a través de láminas de PET muy delgadas, especialmente en el caso de composiciones de baja viscosidad.

15 En el documento **WO 2006/083344** (HENKEL) se divulgan composiciones viscosas curables por radiación que comprenden (a) al menos un (met)acrilato, (b) al menos un componente tiol, (c) al menos un ácido orgánico presente en una cantidad estabilizadora y (d) al menos un iniciador del curado. La gran viscosidad puede deducirse directamente del párrafo [0044], puesto que el diluyente ya tiene, deseablemente, una viscosidad de entre 50 y 500 mPa·s.

20 Por lo tanto, sigue habiendo necesidad de conceptos que den lugar a una mayor conversión monomérica en tintas de viscosidad ultrabaja en el momento del curado que puedan integrarse en la tinta de inyección sin aumentar significativamente la viscosidad de tinta.

#### Resumen de la invención

25 Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, realizaciones preferidas de la presente invención proporcionan una tinta de inyección curable por radiación por radicales libres tal y como se define en la reivindicación 1.

30 Se descubrió que la utilización de una combinación específica de un fotoiniciador polimérico o polimerizable, un compuesto de tiol y un monómero de (met)acrilato que comprende un grupo funcional etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consta de un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo aliléster permitió preparar tintas de radicales libres que, tras curarse, presentaron bajas cantidades de extraíbles y mantener al mismo tiempo una muy baja viscosidad.

35 Además, se descubrió, sorprendentemente, que, para una misma concentración molar de grupos tiol en una tinta de inyección curable por radiación por radicales libres, se podía reducir aún más la cantidad de residuos extraíbles utilizando compuestos que incluían múltiples grupos tiol, mientras que se mantenía una viscosidad muy reducida.

40 Otro efecto sorprendente fue que no se percibía ningún olor procedente de las capas curadas de las tintas de inyección curables por radiación por radicales libres de la invención. Esto resulta sorprendente ya que muchos tioles desprenden un fuerte olor, parecido al del ajo. Los tioles también se emplean como odorantes para ayudar a la detección de fugas de gas natural, que es inodoro en estado puro. Además, tampoco se percibió ningún, o muy poco, olor procedente de los monómeros de acrilato no curados.

45 Otros objetos de la presente invención se harán evidentes en la descripción realizada más adelante.

#### Definiciones

50 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.

55 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>.

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>.

60 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>.

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

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo

C<sub>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.

5 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.

10 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.

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

#### 20 Tintas de inyección curables por radiación por radicales

25 En una realización preferida de la presente invención, una tinta de inyección curable por radiación por radicales libres tiene una viscosidad inferior a 30 mPa.s a 40°C y a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup> y contiene un fotoiniciador polimérico o polimerizable, un compuesto de tiol y un monómero controlador de vitrificación, en el que el monómero controlador de vitrificación incluye un grupo (met)acrilato y un grupo funcional etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consta de un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo aliléster y en el que el compuesto de tiol incluye no más de seis grupos tiol, preferiblemente no más de cuatro grupos tiol y lo más preferiblemente no más de tres grupos tiol.

30 Cuando el compuesto de tiol incluye más de seis grupos tiol, la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres obtiene una viscosidad demasiado elevada.

35 En una realización preferida, el monómero controlador de vitrificación incluye un grupo acrilato y un grupo funcional etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consta de un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo aliléster.

40 La tinta de inyección curable por radiación por radicales libres incluye preferiblemente entre el 60% en peso y el 95% en peso de compuestos polimerizables, más preferiblemente entre el 70% en peso y el 90% en peso de compuestos polimerizables con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación. Una tinta de inyección curable por radiación por radicales libres incolora, es decir un barniz curable por radiación que puede aplicarse por chorro, puede incluir hasta el 99% en peso de compuestos polimerizables con respecto al peso total del barniz curable por radiación que puede aplicarse por chorro.

45 En una realización preferida, el monómero controlador de vitrificación representa al menos el 50% en peso de la composición de monómero total. En una realización más preferida, el monómero controlador de vitrificación representa al menos el 70% en peso de la composición de monómero total. En la realización más preferida, el monómero controlador de vitrificación representa al menos el 80% en peso de la composición de monómero total.

50 En una realización preferida, la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres incluye una composición polimerizable que consta esencialmente de:

a) 40-100% en peso, preferiblemente 50-95% en peso, de uno o más monómeros controladores de vitrificación A,  
b) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables B seleccionados del grupo que consta de acrilatos monofuncionales y acrilatos difuncionales,

55 c) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables C seleccionados del grupo que consta de acrilatos trifuncionales, acrilatos tetrafuncionales, acrilatos pentafuncionales y acrilatos hexafuncionales, con la condición de que si el porcentaje en peso de los compuestos B es > 24% en peso, el porcentaje en peso de los compuestos C sea > 1% en peso, y en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) de A, B y C están basados en el peso total de la composición polimerizable.

60 La tensión superficial estática de la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres es preferiblemente de entre 20 y 40 mN/m, más preferiblemente de entre 22 y 35 mN/m. 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 30 mN/m desde el punto de vista de la humectabilidad del sustrato receptor de tinta.

65

Preferiblemente, la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres también contiene al menos un tensoactivo para que la tensión superficial dinámica no sea mayor que 30 mN/m; como medida por tensiometría de presión de burbuja máxima a una edad superficial de 50 ms y a 25°C.

5 Para obtener una buena capacidad de eyección y una impresión por inyección de tinta rápida, la viscosidad de la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres a una temperatura de 40°C es inferior a 30 mPa.s, preferiblemente inferior a 20 mPa.s, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y lo más preferiblemente entre 1 y 12 mPa.s, todo ello a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup>. Una temperatura de eyección preferida está comprendida entre 10 y 70°C, más preferiblemente entre 25 y 50°C y lo más preferiblemente entre 35 y 45°C.

10 La tinta de inyección curable por radiación de la presente invención es una composición polimerizable por radicales libres. En sistemas de impresión por inyección de tinta a escala industrial se ha visto que las tintas de inyección catiónicamente curables planteaban problemas de fiabilidad de eyección debido a la luz ultravioleta dispersa. La luz ultravioleta dispersa que incide sobre la placa de boquillas de un cabezal de impresión por inyección de tinta hace que se estropeen las boquillas, ya que la tinta curada en una 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.

15 Preferiblemente, la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres no contiene un ácido orgánico. La polimerización catiónica está basada en una iniciación por un ácido orgánico. Como se muestra en el documento **EP 0997508 A** (AGFA), el monómero controlador de vitrificación que incluye un grupo viniléter también puede curarse mediante polimerización catiónica. Esto ocasiona un aumento indeseado de la viscosidad, lo que también se observa a menudo durante el almacenamiento de la tinta.

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

25 Con la excepción de un dispersante polimérico y un fotoiniciador polimérico, la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres preferiblemente no incluye un polímero. Las tintas de inyección de viscosidad muy baja pueden prepararse cuando la tinta de inyección no contiene un polímero. Preferiblemente, la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres incluye no más del 15% en peso, más preferiblemente no más del 10% en peso y lo más preferiblemente no más del 5% en peso de polímero con respecto al peso total de la tinta de inyección.

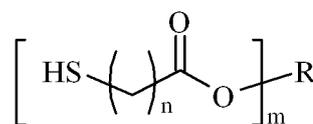
30 En una realización preferida, la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres incluye un polímero, aparte de un dispersante polimérico y/o un fotoiniciador polimérico, en una cantidad del 0% en peso al 3% en peso, preferiblemente del 0% en peso al 2% en peso y lo más preferiblemente del 0% en peso al 1% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Compuestos de tiol

35 En una realización preferida de la presente invención, la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres contiene un compuesto de tiol que incluye no más de seis grupos tiol, preferiblemente no más de cuatro grupos tiol y lo más preferiblemente no más de tres grupos tiol.

40 El compuesto de tiol según la presente invención es preferiblemente un compuesto que comprende un tiol alifático. Los tioles alifáticos tienden a presentar una viscosidad más baja en la tinta de inyección.

45 En una realización más preferida, el compuesto de tiol se representa por la Fórmula I:



Fórmula (I),

50 en la que n representa un número entero de 1 a 4, m representa un número entero de 1 a 6 y R representa un grupo de enlace m-valente que comprende al menos 20 átomos de carbono.

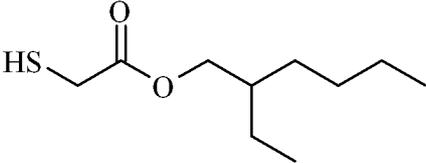
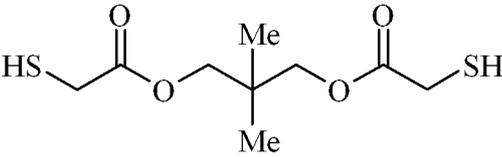
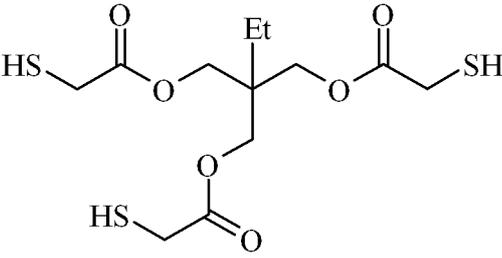
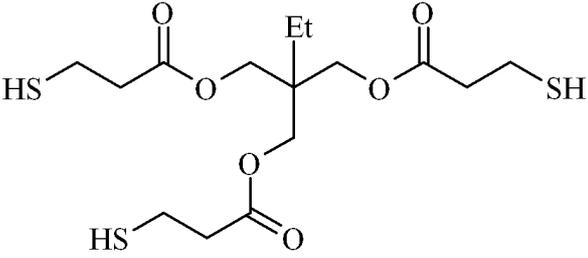
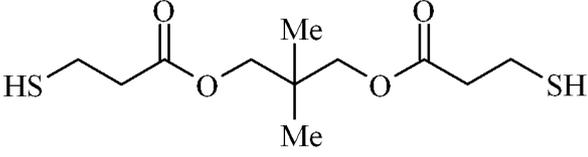
En una realización preferida, n representa 1 o 2.

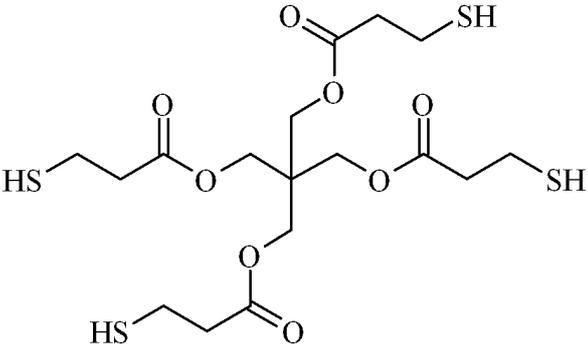
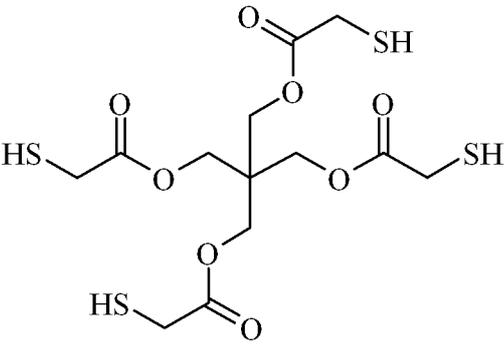
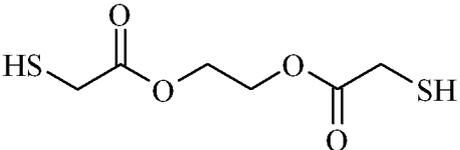
En una realización preferida, m representa 2 o 3.

5 En una realización más preferida, n representa 1 o 2 y m representa un número entero de 1 a 4. En una realización lo más preferida, n representa 1 o 2 y m representa 2 o 3.

10 En la siguiente Tabla 1 se muestran compuestos de tiol particularmente preferidos según la presente invención, sin limitarse a los mismos.

**Tabla 1**

	<p>Thiol-1</p>
	<p>Thiol-2</p>
	<p>Thiol-3</p>
	<p>Thiol-4</p>
	<p>Thiol-5</p>

	Thiol-6
	Thiol-7
	Thiol-8

5 En una realización preferida, la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres incluye del 0,25% en peso al 20% en peso del compuesto de tiol, más preferiblemente del 1% en peso al 10% en peso y lo más preferiblemente del 2% en peso al 5% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres.

10 Los compuestos de tiol preferidos disponibles en el comercio son el tioglicolato de 2-etilhexilo y el bis-tioglicolato de etilenglicol, disponibles en Aldrich, Thiocure™ GDMP, Thiocure™ TMPMA y Thiocure™ PETMA, disponibles en Bruno Bock GmbH.

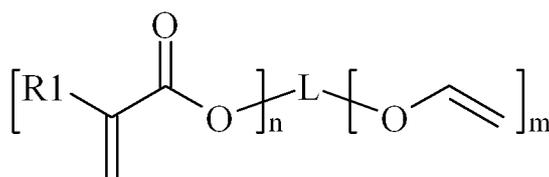
En una realización preferida, el compuesto de tiol tiene un peso molecular inferior a 1.000 Dalton, más preferiblemente el compuesto de tiol tiene un peso molecular inferior a 500 Dalton.

#### 15 Monómeros controladores de vitrificación

La tinta de inyección curable por radiación por radicales libres incluye un monómero controlador de vitrificación que incluye un grupo (met)acrilato y un grupo funcional etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consta de un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo aliléster.

20 En una realización preferida, el monómero controlador de vitrificación comprende al menos un grupo acrilato y al menos un grupo etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consta de un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo aliléster, siendo más preferidos un grupo viniléter y un grupo aliléter, siendo lo más preferido un grupo viniléter.

25 En una realización más preferida, el monómero controlador de vitrificación es un monómero representado por la Fórmula (II):



Fórmula (II)

en la que

- 5 R<sup>1</sup> representa hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido, preferiblemente un grupo metilo,  
 L representa un grupo de enlace que comprende al menos un átomo de carbono, y  
 n y m representan independientemente un valor de 1 a 5.

10 En una realización preferida, R<sup>1</sup> en el compuesto según la Fórmula (II) representa hidrógeno y n representa un valor de 1. El valor de m es preferiblemente 1, 2 o 3. L comprende preferiblemente 2, 3 o 4 átomos de carbono.

Los acrilatos de viniléter preferidos son los descritos en el documento **US 6310115** (AGFA), incorporado al presente documento como referencia específica. Los compuestos particularmente preferidos son el (met)acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo, lo más preferiblemente el compuesto es el acrilato de compound is 2-(2-viniloxietoxi)-etilo.

15 Otros acrilatos de viniléter adecuados son los descritos en las columnas 3 y 4 del documento **US 6767980 B** (NIPPON SHOKUBAI), incorporado al presente documento como referencia específica.

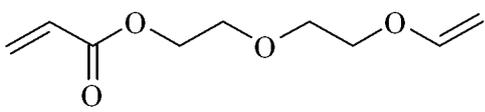
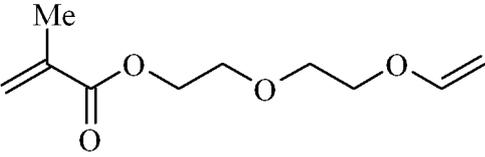
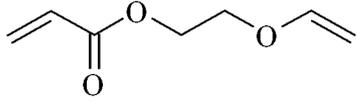
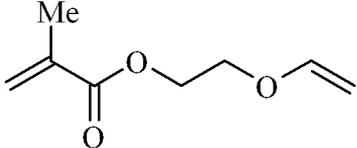
20 Los acrilatos de viniléter pueden prepararse de acuerdo con los métodos de síntesis estándar conocidos por los expertos en el arte de la síntesis orgánica. En los documentos **US 6310115** (AGFA) y **US 67679890 B** (NIPPON SHOKUBAI) se divulgan métodos de síntesis adecuados.

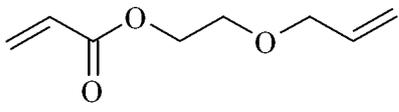
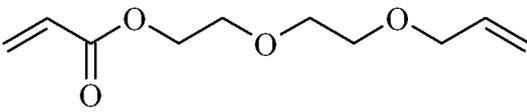
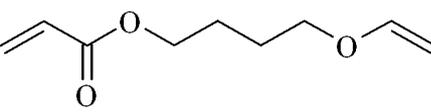
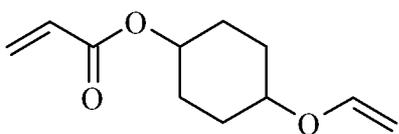
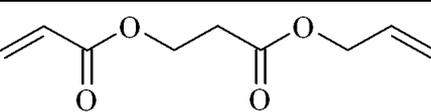
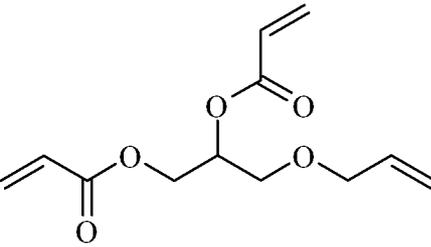
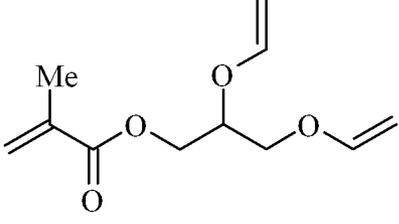
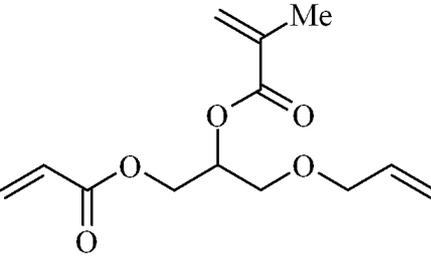
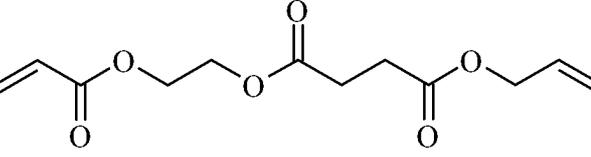
Puede utilizarse un solo compuesto o una mezcla de acrilatos de viniléter.

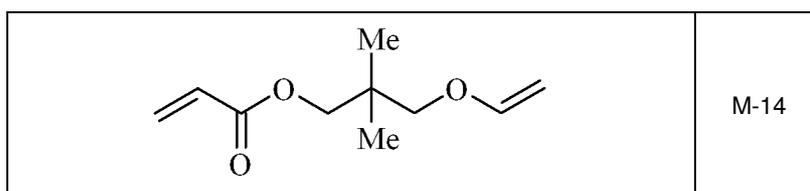
25 En una realización preferida de la presente invención, una tinta de inyección curable por radiación por radicales libres incluye preferiblemente el (met)acrilato de viniléter en una cantidad de al menos un 25% en peso, más preferiblemente de al menos un 30% en peso y lo más preferiblemente de al menos un 40% en peso con respecto al peso total de la composición curable por radiación usada en la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres.

30 En la siguiente Tabla 2 se muestran monómeros de vitrificación particularmente preferidos, sin limitarse a los mismos.

Tabla 2

	M-1
	M-2
	M-3
	M-4

	M-5
	M-6
	M-7
	M-8
	M-9
	M-10
	M-11
	M-12
	M-13



#### Otros monómeros

5 Cualquier monómero polimerizable por radicales libres puede usarse además del monómero controlador de vitrificación. Puede usarse una combinación de monómeros. Los monómeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad polimerizable, y puede utilizarse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros mono-, di- o trifuncionales y de una funcionalidad superior. La viscosidad de la tinta de inyección curable por radiación puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros.

10 Los monómeros usados, especialmente para aplicaciones de envasado para alimentos, son preferiblemente compuestos purificados sin impurezas, o con una cantidad mínima de ellas, y más particularmente sin impurezas tóxicas o carcinogénicas. Las impurezas suelen ser compuestos derivados generados durante la síntesis del compuesto polimerizable. En ocasiones, sin embargo, pueden añadirse deliberadamente determinados compuestos a compuestos polimerizables puros en cantidades inocuas, como por ejemplo inhibidores o estabilizadores de polimerización.

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

20 Para conseguir velocidades de impresión elevadas, los monómeros usados además de los monómeros controladores de vitrificación son preferiblemente monómeros de baja viscosidad para que la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres puede tener una baja viscosidad.

25 Un monómero de baja viscosidad monofuncional popular es el (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo. Sin embargo, la impresión por inyección de tinta a escala industrial también requiere una elevada fiabilidad que permita la incorporación del sistema de impresión por inyección de tinta a una cadena de fabricación.

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

40 En una realización preferida, los monómeros en la tinta de inyección curable por radiación pierden menos de un 15% de su peso cuando se mantiene a 40°C durante 100 horas en un recipiente cúbico abierto.

#### Fotoiniciadores

45 La tinta de inyección curable por radiación por radicales libres contiene al menos un fotoiniciador polimérico o polimerizable, pero puede contener un sistema de fotoiniciación que incluye una multitud de fotoiniciadores y/o co-iniciadores.

50 En una realización preferida, el fotoiniciador en la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres es un fotoiniciador polimerizable. Un fotoiniciador de este tipo da lugar a una viscosidad más baja que un fotoiniciador polimérico, al tiempo que minimiza los riesgos para la salud en aplicaciones de envasado para alimentos.

55 El fotoiniciador en la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres es un iniciador de radicales libres, más específicamente un iniciador Norrish de tipo I o un iniciador Norrish de tipo II. Un fotoiniciador de radicales libres es un compuesto químico que inicia la polimerización de monómeros cuando se expone a radiación actínica mediante la formación de un radical libre. Un iniciador Norrish tipo I es un iniciador que se desdobra tras la excitación produciendo el radical iniciador de forma inmediata. Un iniciador Norrish tipo II es un fotoiniciador que se activa mediante radiación actínica y forma radicales libres por abstracción de hidrógeno a partir de un segundo compuesto que se convierte en el verdadero radical libre iniciador. Este segundo compuesto se denomina co-iniciador o sinergista de polimerización. Tanto los fotoiniciadores de tipo I como los de tipo II pueden emplearse en la presente invención solos o combinados. Preferiblemente, la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres no

incluye un fotoiniciador catiónico.

Los fotoiniciadores polimerizables pueden combinarse con otro tipo de fotoiniciadores no poliméricos o no polimerizables en la tinta de inyección, preferiblemente a niveles de concentración tales que no causen riesgos para la salud.

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

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

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

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

El fotoiniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente del grupo que consta de fotoiniciadores multifuncionales no poliméricos, fotoiniciadores oligoméricos o poliméricos y fotoiniciadores polimerizables. Los fotoiniciadores di- o multifuncionales no poliméricos se consideran tener un peso molecular de entre 300 y 900 Dalton. Los fotoiniciadores monofuncionales no polimerizables con un peso molecular en este rango no son fotoiniciadores de difusión con impedimento.

Lo más preferiblemente, los fotoiniciadores en la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres constan de uno o más fotoiniciadores de difusión con impedimento, preferiblemente uno o más fotoiniciadores polimerizables o poliméricos, y más preferiblemente fotoiniciadores polimerizables.

Fotoiniciadores de difusión con impedimento preferidos contienen 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 fenilgloxalatos.

Fotoiniciadores de difusión con impedimento preferidos contienen 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 también aquellos descritos en **EP 2065362 A** (AGFA) en los párrafos [0074] y [0075] para fotoiniciadores difuncionales y multifuncionales, en los párrafos [0077] a [0080] para fotoiniciadores poliméricos y en los párrafos [0081] a [0083] para fotoiniciadores polimerizables. Otros fotoiniciadores polimerizables adecuados son aquellos descritos en el documento **EP 2161264 A** (AGFA).

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

En una realización muy preferida, la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres incluye un fotoiniciador de tioxantona polimerizable o polimérico y un fotoiniciador de polimerización basado en el óxido de acilfosfina, más preferiblemente un fotoiniciador de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina.

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

5 Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, la composición o tinta de inyección curable por radiación por radicales libres puede contener, además, co iniciadores que son no polimerizables, no poliméricos. Ejemplos adecuados de estos co iniciadores pueden categorizarse en tres grupos: (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, 10 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). Se prefieren aminobenzoatos como co iniciadores.

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

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

25 Algunos co iniciadores, tales como el etilhexil-4-dimetilaminobenzoato, no son co iniciadores de difusión con impedimento, pero están permitidos por la Ordenanza Suiza SR 817.023.21 sobre objetos y materiales debido a su nivel de toxicidad extremadamente bajo. En una realización preferida, la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres incluye el etilhexil-4-dimetilaminobenzoato como co iniciador.

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

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

35 Co iniciadores de difusión con impedimento preferidos incluyen un co iniciador polimérico que posee una arquitectura polimérica dendrítica, más preferiblemente una arquitectura polimérica hiperramificada. Algunos co iniciadores poliméricos hiperramificados preferidos se describen en el documento US **2006014848** (AGFA).

40 Preferiblemente, la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres incluye el co iniciador (de difusión con impedimento) en una cantidad del 0,1% en peso al 50% en peso, más preferiblemente en una cantidad del 0,5% en peso al 25% en peso, lo más preferiblemente en una cantidad del 1% en peso al 15% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres.

#### 45 Colorantes

La tinta de inyección curable por radiación por radicales libres puede ser una tinta de inyección curable por radiación por radicales libres incolora, es decir un barniz curable por radiación que puede aplicarse por chorro, pero incluye preferiblemente al menos un colorante.

50 El colorante en la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres puede ser un tinte, pero es preferiblemente un pigmento. La tinta curable por radiación pigmentada contiene preferiblemente un dispersante, más preferiblemente un dispersante polimérico, para dispersar el pigmento. La tinta curable por radiación pigmentada puede contener un sinergista de dispersión con el fin de mejorar la calidad y estabilidad de dispersión de la tinta.

55 Los pigmentos pueden ser de color negro, blanco, cian, magenta, amarillo, rojo, naranja, violeta, azul, verde, marrón, mezclas de los mismos y similares. El pigmento 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.

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

65 Entre los pigmentos particularmente preferidos se incluyen, como pigmentos de color rojo o magenta, Pigment Red 3, 5, 19, 22, 31, 38, 43, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 48:5, 49:1, 53:1, 57:1, 57:2, 58:4, 63:1, 81, 81:1, 81:2, 81:3, 81:4, 88, 104, 108, 112, 122, 123, 144, 146, 149, 166, 168, 169, 170, 177, 178, 179, 184, 185, 208, 216, 226, 257, Pigment Violet 3, 19, 23, 29, 30, 37, 50, 88, Pigment Orange 13, 16, 20, 36, como pigmentos de color azul o cianógeno,

Pigment Blue 1, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 17-1, 22, 27, 28, 29, 36, 60, como pigmentos de color verde, Pigment Green 7, 26, 36, 50, como pigmentos de color amarillo, Pigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 17, 34, 35, 37, 55, 74, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 108, 109, 110, 137, 138, 139, 153, 154, 155, 157, 166, 167, 168, 180, 185, 193, como pigmentos de color negro, Pigment Black 7, 28, 26, y como pigmentos de color blanco, Pigment White 6, 18 y 21.

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

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

15 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.

20 El tamaño medio en número de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 y 1 µm, más preferiblemente de entre 0,070 y 0,300 µm y particularmente preferiblemente de entre 0,080 y 0,200 µm. Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento no supera los 0,200 µm. Un tamaño de partícula medio inferior a 0,050 µm es menos deseable a causa de la disminución de la solidez a la luz, aunque lo es también porque las partículas de pigmento de tamaño muy reducido o las moléculas de pigmento individuales de las mismas siguen presentando la posibilidad de migración en las aplicaciones de envasado de alimentos. El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento se determina con un Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta se diluye con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los ajustes de medición del BI90plus son: 5 ensayos a 23 °C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

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

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

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

#### 65 Dispersantes

Preferiblemente, la tinta de inyección curable por radiación pigmentada contiene un dispersante, más

preferiblemente un dispersante polimérico, para dispersar el pigmento. La tinta de inyección curable por radiación pigmentada puede contener un sinergista de dispersión con el fin de mejorar la calidad y estabilidad de dispersión de la tinta.

- 5 Los dispersantes poliméricos adecuados son copolímeros de dos monómeros, pero pueden contener tres, cuatro, cinco o incluso más monómeros. Las propiedades de los dispersantes poliméricos dependen tanto de la naturaleza de los monómeros como de su distribución en el polímero. Preferiblemente, los dispersantes copoliméricos presentan las siguientes composiciones de polímero:
- 10
- 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),
- 15
- 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
- 20
- formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.

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

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

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

30 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:

- 35
- 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,
- 40
- 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.
- 45

Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos 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 preferidos son Solsperse™ 32000, 35000 y 39000, de NOVEON. El dispersante polimérico se utiliza, preferiblemente, en una proporción del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200% en peso y lo más preferiblemente del 50 al 90% en peso con respecto al peso del pigmento.

50

#### Estabilizadores

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

60 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 y el rango Additol™ S (S100, S110, S120 y S130) de Cytec Surface Specialties.

65 Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización reducirá la sensibilidad de la tinta al curado, es preferible que se determine la cantidad capaz de evitar la polimerización antes del mezclado. Preferiblemente, la

cantidad de un inhibidor de polimerización es inferior al 2% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radicales libres.

#### Tensioactivos

5 La tinta de inyección curable por radicales libres puede contener al menos un tensioactivo. El tensioactivo puede ser aniónico, catiónico, no iónico o zwitteriónico y se añade preferiblemente en una cantidad total inferior al 3% en peso con respecto al peso total de la tinta y, particularmente, en una cantidad total inferior al 1% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radicales libres.

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

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

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

En una realización preferida, el tensioactivo es un compuesto polimerizable.

30 Entre los tensioactivos de silicona polimerizables preferidos se incluye un tensioactivo de silicona (met)acrilatado. Lo más preferiblemente, el tensioactivo de silicona (met)acrilatado es un tensioactivo de silicona acrilatado, porque los acrilatos son más reactivos que los metacrilatos.

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

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

#### Preparación de tintas de inyección

50 La preparación de tintas de inyección pigmentadas curables por radiación es comúnmente conocido por los expertos en la técnica. En los párrafos [0076] a [0085] del documento **WO 2011/069943** (AGFA) se divulgan métodos de preparación preferidos.

#### Métodos de impresión por inyección de tinta

55 En una realización preferida de la presente invención, un método de impresión por inyección de tinta comprende las etapas de: a) aplicar sobre un sustrato una tinta de inyección curable por radiación por radicales libres que tiene una viscosidad inferior a 30 mPa.s a 40°C a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup> y que incluye un fotoiniciador polimérico o polimerizable, un compuesto de tiol y un monómero controlador de vitrificación, en el que el monómero controlador de vitrificación incluye un grupo (met)acrilato y un grupo funcional etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consta de un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo aliléster y en el que el compuesto de tiol incluye no más de seis grupos tiol, preferiblemente no más de cuatro grupos tiol y lo más preferiblemente no más de tres grupos tiol, y b) curar al menos parcialmente la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres.

65 La tinta de inyección curable por radiación por radicales libres puede aplicarse por recubrimiento o por impresión, por ejemplo mediante flexográfica, pero se aplica preferiblemente aplicando por chorro la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres sobre el sustrato.

La tinta de inyección curable por radiación por radicales libres se cura preferiblemente parcialmente. Al curarlo sólo de manera parcial, se observa una mejor adhesión entre el líquido y la tinta de inyección en comparación con un líquido totalmente curado.

5 Los términos “curado parcial” y “curado completo” hacen referencia al grado de curado, es decir, al porcentaje de grupos funcionales convertidos, y pueden determinarse mediante, por ejemplo, espectroscopia infrarroja transformada de Fourier en tiempo real (RT-FTIR), un método conocido por los expertos en la técnica de las fórmulas curables. Un curado parcial, también denominado curado intermedio, se define como un grado de curado en el que se convierten al menos el 5%, preferiblemente al menos el 10%, de los grupos funcionales en la fórmula recubierta. Un curado completo se define como un grado de curado en el que el aumento en el porcentaje de grupos funcionales convertidos, con una mayor exposición a la radiación (tiempo y/o dosis), es despreciable. Un curado completo se corresponde con un porcentaje de conversión que es dentro del 10%, preferiblemente dentro del 5%, con respecto al porcentaje de conversión máximo definido por la asíntota horizontal del gráfico de la RT-FTIR (porcentaje de conversión con respecto a la energía de curado o el tiempo de curado).

En una realización preferida, el método de impresión por inyección de tinta se lleva a cabo utilizando un conjunto de tintas de inyección que incluye al menos una tinta de inyección cian, una tinta de inyección magenta, una tinta de inyección amarilla y una tinta de inyección negra.

En una realización preferida, el método de impresión por inyección de tinta utiliza un sustrato que tiene una superficie seleccionada del grupo que consta de polietileno, polipropileno, policarbonato, policloruro de vinilo, poliésteres como el tereftalato de polietileno (PET), el naftalato de polietileno (PEN) y la polilactida (PLA), y la poliimida. La tinta de inyección curable por radiación por radicales libres se aplica sobre la superficie de estos sustratos.

El sustrato puede ser (bi)axialmente orientado, por ejemplo polipropileno biaxialmente orientado.

El resultado final del método de impresión por inyección de tinta es preferiblemente un material de envasado impreso, más preferiblemente un material de envasado impreso adecuado para el envasado de alimentos. Se descubrió que una tinta de inyección curable por radiación por radicales libres de baja viscosidad según la presente invención presenta una mejora considerable de la migración a través de sustratos de poliolefina tales como el polietileno o el polipropileno biaxialmente orientado y películas de PET muy delgadas.

### 35 Dispositivos de impresión

La tinta de inyección curable por radiación por radicales libres pueden aplicarse por chorro mediante uno o más cabezales de impresión que eyectan pequeñas gotas de manera controlada a través de boquillas sobre un sustrato que se mueve con respecto al/los cabezal(es) 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 procedimiento 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.

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 del sustrato se transporta bajo los cabezales de impresión por inyección de tinta.

### 60 Dispositivos de curado

La tinta de inyección curable por radiación por radicales libres de acuerdo con la presente invención puede curarse exponiéndola 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 el líquido curable se exponga a la radiación de

curado justo después de haber sido eyectada por chorro.

5 En esta configuración puede resultar complicado disponer una fuente de radiación lo suficientemente pequeña que esté conectada al cabezal de impresión y sea capaz de desplazarse con él, tal como un LED. Por tanto, puede utilizarse una fuente de radiación fija, por ejemplo 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.

10 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 puede ser también una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente a través del sustrato a curar y que puede ser 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.

15 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.

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

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

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

35 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 ha demostrado ser ventajosa al ofrecer, por ejemplo, una alta velocidad de curado y un alto grado de curado.

40 Para facilitar el curado, el dispositivo de impresión por 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.

#### Sustratos

50 No existen restricciones reales en cuanto al tipo de sustrato. Los sustratos pueden tener superficies cerámicas, metálicas, de papel o poliméricas para la impresión.

El sustrato puede ser poroso, tal como p. ej. los sustratos textiles, de papel y de cartón, o sustratos sustancialmente no absorbentes tales como p. ej. un sustrato que tenga una superficie de polietilentereftalato.

55 Sustratos preferidos incluyen superficies de polietileno, polipropileno, policarbonato, policloruro de vinilo, poliésteres como el tereftalato de polietileno (PET), el naftalato de polietileno (PEN) y la polilactida (PLA), y la poliimida.

60 El sustrato también puede ser un sustrato de papel, tal como papel común o papel recubierto con resina, p. ej. papel revestido de polietileno o de polipropileno. No existen restricciones reales en cuanto al tipo del papel, que incluye el papel de periódico, el papel para revistas, el papel de oficina y el papel pintado, pero también el papel de mayor gramaje, que normalmente recibe el nombre de cartón, tal como el cartoncillo estucado, el cartón ondulado y el cartón de embalaje.

65 Los sustratos pueden ser transparentes, translúcidos u opacos. Los sustratos opacos preferidos incluyen el denominado papel sintético, tal como los de la gama Synaps™ de Agfa-Gevaert, que son una lámina opaca de

tereftalato de polietileno que tiene una densidad de 1,10 g/cm<sup>3</sup> o superior.

No existen restricciones en cuanto a la forma del sustrato. Puede ser una lámina plana, tal como una hoja de papel o una película polimérica, o puede ser un objeto tridimensional tal como p. ej. una taza de café de plástico.

5 Si el objeto tridimensional va a contener alimentos o fármacos, entonces se emplean preferiblemente fotoiniciadores de difusión con impedimento y monómeros y oligómeros purificados.

10 El objeto tridimensional también puede ser un recipiente como una botella o un bidón para contener, por ejemplo, aceite, champú, insecticidas, pesticidas, disolventes, diluyente de pintura u otro tipo de líquidos.

## EJEMPLOS

### Materiales

15 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).

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

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

**Genorad™ 16** es un estabilizador suministrado por Rahn.

25 **VEEA** es acrilato de 2-(viniloxietoxi)etilo, un monómero difuncional disponible en Nippon Shokubai, Japón.

**Acrilato de 2-aliloxietilo** ha sido suministrado por ABCR.

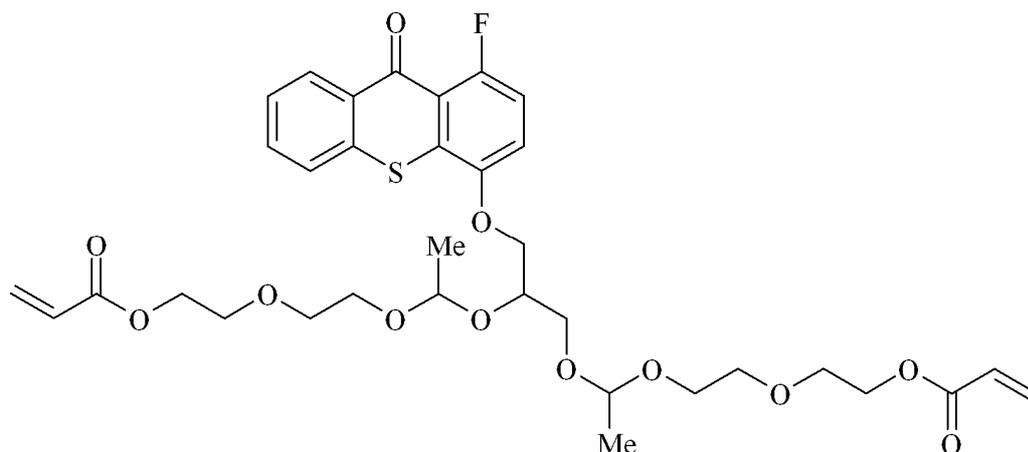
**DISP-1** es una dispersión de pigmento cian preparada como se describe a continuación:

30 Se preparó una solución al 30% en peso de DB162 en VEEA. Se añadió 1% en peso de Genorad™ 16. A una mezcla de 1,95 kg de VEEA, 2,5 kg de la solución de DB162 y 50 g de Genorad™ 16 se añadieron 1,5 kg de Sun Fast™ Blue 15/4 con agitación en un dispersador DISPERLUX™. Se continuó agitando durante 30 minutos. A continuación se conectó el recipiente a un molino de tipo Dynomill™ ECM Pilot de la empresa Willy A. Bachofen (Suiza) precargado con 1,5 kg de VEEA y relleno en un 42% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). La mezcla se hizo circular sobre el molino durante un tiempo de residencia de 5 horas 52 minutos a una tasa de flujo de 1,5 l/minuto y a una velocidad de rotación en el molino de alrededor de 13 m/s. Durante el procedimiento de molienda, se añadió una cantidad adicional de 2,5 kg de la solución de DB162. Durante el procedimiento de molienda completo, el contenido del molino se enfrió para mantener la temperatura por debajo de 40 °C. Tras la molienda, se descargó la dispersión 1 en un recipiente de 15 l. La dispersión de pigmento concentrada resultante DISP-1 según la Tabla 3 tenía un tamaño medio de partícula de 85 nm.

40 **Tabla 3**

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

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



TX-1 se ha preparado como se describe en el Ejemplo 1c del documento **EP 2444429 A** (AGFA) y se utilizó tras haber eliminado Lewatit™ en forma de una solución al 25% en peso de éster etílico de 2-(2-{1-[2-(2-acriloiloxietoxi)-etoxi]-etoxi}-3-(1-fluoro-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-propoxi)-etoxi)-ethylester de ácido acrílico en VEEA.

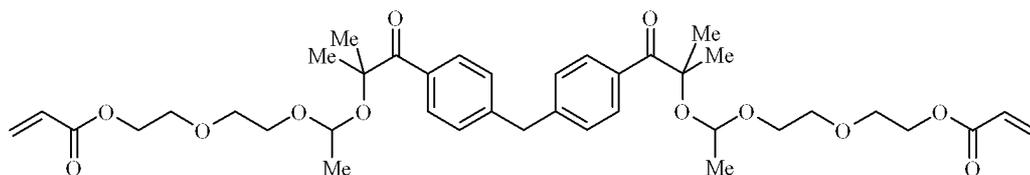
**IC819** es óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, unfotoiniciador disponible bajo el nombre Irgacure™ 819 en BASF.

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

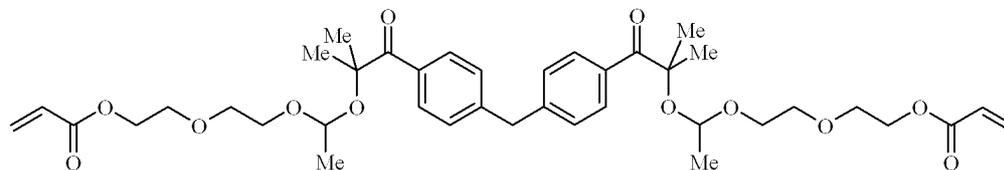
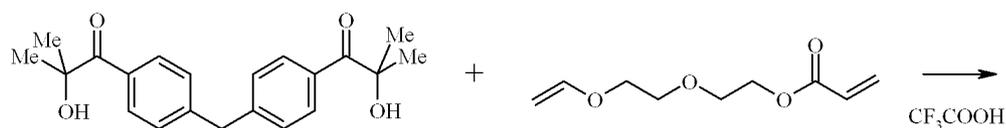
**Omnipol™ TX** es una tioxantona polimérica, suministrada por IGM.

**Speedcure™ 7040** es un coiniador polimérico suministrado por Lambson.

**Tipo 1** es un iniciador polimerizable del tipo Norrish I initiator que tiene la siguiente estructura química:



Tipo I se preparó como sigue:



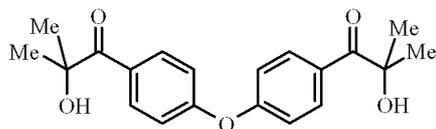
Se disolvieron 100 g (0,294 mol) de Irgacure™ 127, suministrado por BASF, en 500 ml de acetato de etilo. A continuación se añadieron 186 g (1 mol) de VEEA, 0,7 g (0,458 ml, 5,9 mmol) de ácido trifluoroacético y 1,3 g (5,9 mmol) de BHT. La mezcla se calentó a 70°C durante 16 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y a continuación se añadieron 100 g de Lewatit™ M600 MB activado. La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora. Lewatit M600 MB se eliminó por filtración. El acetato de etilo se eliminó a presión reducida, dando una solución al 63% en peso de Tipo 1 en VEEA que se utilizó como tal en las tintas de inyección curables por radiación por radicales.

**Lewatit™ M600 MB** es disponible en CLEARTECH INDUSTRIES INC.

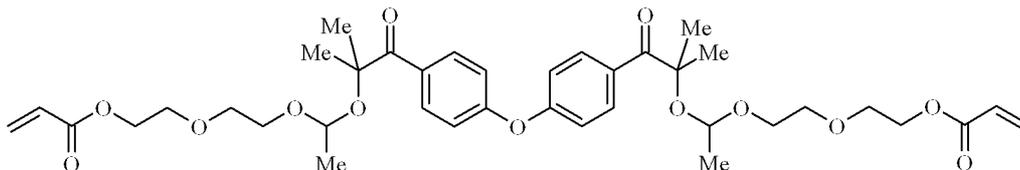
Lewatit™ M600 MB activado significa que se ha sometido a un tratamiento alcalino según el siguiente procedimiento: 25 g de Lewatit™ M600 MB se trataron con 75 ml de una solución 1 N de hidróxido de sodio y se agitaron durante 2 horas. El intercambiador de iones se aisló por filtración, se lavó varias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

**Esacure™ KIP160** es una  $\alpha$ -hidroxicetona difuncional, disponible en LAMBERTI, que tiene la siguiente estructura

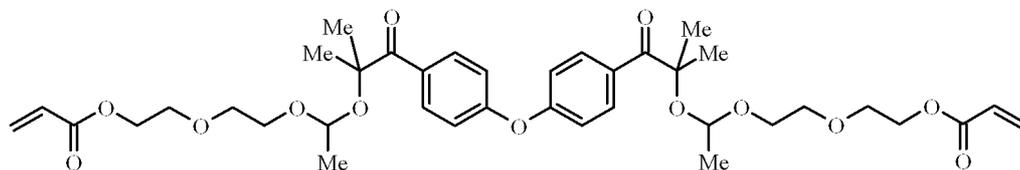
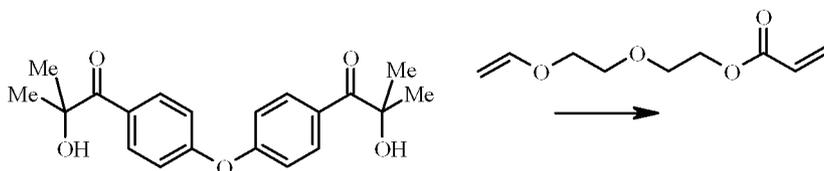
química:



5 **Tipo IB** es un iniciador polimerizable del tipo Norrish I initiator que tiene la siguiente estructura química:



10 **Tipo IB** se preparó como sigue:



15 A 41,04 g de acrilato de 2-(2-viniloxyetoxy)-etilo se le añadieron 10,26 g (30 mmol) de Esacure™ KIP 160, suministrado por Lamberti. A continuación se añadieron 66 mg (mmol) más de BHT y la mezcla se calentó a 60°C. A continuación se añadieron 0,428 g de poli(4-vinilpiridinio)-tosilato y la mezcla se calentó más a 75°C. Se dejó continuar la reacción durante 24 horas a 75°C. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y el catalizador se eliminó por filtración. Tipo IB se utilizó directamente como una solución en acrilato de 2-(2-viniloxyetoxy)-etilo en la formulación de la presente invención y la formulación comparativa. (análisis TLC: RP-C18 (Partisil™ KC18F, suministrado por Whatman), eluyente: MeOH / 0,5 M de NaCl, R<sub>f</sub> = 0,33). La concentración se determinó por análisis <sup>1</sup>H-NMR. La concentración fue del del 42% en peso.

**Estabilizador** es una mezcla que forma un inhibidor de polimerización que tiene la siguiente composición:

25 **Tabla 4**

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

**Cupferron™ AL** es nitrosofenilhidroxilamina de aluminio de WAKO CHEMICALS LTD.

**DPGDA** es diacrilato de dipropilenglicol, disponible en SARTOMER.

**Tiol -1** es tioglicolato de 2-etilhexilo, suministrado por Aldrich.

30 **Tiol-8** es bis-tioglicolato de etilenglicol, suministrado por Aldrich.

**Tiol-3** es trimercaptoacetato de trimetilolpropano, disponible bajo el nombre Thiocure™ TMPMA en Bruno Bock GmbH.

**Tiol-7** es pentaerythritol tetramercaptoacetate, disponible bajo el nombre Thiocure™ PETMA en Bruno Bock GmbH.

**PET175** es una película de tereftalato de polietileno (no dotada de una capa adhesiva) de un espesor de 175 µm, disponible bajo la marca Astera™ de tipo U175.332 en AGFA-GEVAERT NV.

### Métodos de medición

#### 1. Tamaño medio de partícula

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

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

#### 2. Viscosidad

La viscosidad de una tinta de inyección curable por radiación se midió con un Haake Rotovisco RV1 a 40°C y a 1.000 s<sup>-1</sup>.

#### **Ejemplo 1**

Este ejemplo ilustra la ventaja en cuanto a la viscosidad y las prestaciones de migración de tintas de inyección curables por radiación por radicales según la presente invención.

#### Preparación de tintas de inyección curables por radiación por radicales

Las tintas de inyección curables por radiación por radicales INK-1 a INK-9 se prepararon con la composición según la Tabla 5 o la Tabla 6. Las tintas de inyección INK-2, INK-4, INK-6 y INK-8 y, respectivamente, las tintas de inyección INK-3, INK-5, INK-7 e INK-9 incluyen el compuesto de tiol de manera que se obtiene una concentración molar comparable de grupos tiol en la tinta. Los porcentajes y los porcentajes en peso están basados en el peso total de las tintas de inyección curables por radiación por radicales. Se determinó la viscosidad de cada tinta de inyección.

**Tabla 5**

% en peso de	INK-1	INK-2	INK-3	INK-4	INK-5
DISP-1	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
TX-1	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
IC819	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
SC 7040	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Tipo I	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Estabilizador	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
VEEA	29,0	24,5	20,0	26,5	24,0
Tiol-1	-	4,5	9,0	-	-
Tiol-8	-	-	-	2,5	5,0

**Tabla 6**

% en peso de	INK-6	INK-7	INK-8	INK-9
DISP-1	16,0	16,0	16,0	16,0
TX-1	45,0	45,0	45,0	45,0
IC819	2,5	2,5	2,5	2,5
SC 7040	1,5	1,5	1,5	1,5

## ES 2 671 356 T3

Tipo I	5,0	5,0	5,0	5,0
Estabilizador	1,0	1,0	1,0	1,0
VEEA	26,0	23,5	26,5	24,0
Tiol-3	3,0	5,5	-	-
Tiol-7	-	-	2,5	5,0

### Resultados y evaluación

5 Se recubrió un sustrato PET175 las tintas de inyección curables por radiación por radicales INK-1 a INK-9 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10  $\mu\text{m}$ . **Todas** las muestras recubiertas se curaron usando un transportador Fusion DRSE-120 equipado de una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D). Se hicieron pasar las muestras bajo la lámpara dos veces a una velocidad de cinta de 70 m/min. y a la potencia máxima de la lámpara.

10 Los residuos extraíbles se determinaron como sigue. Se metieron dos muestras de 7,068  $\text{cm}^2$  de cada una de las muestras recubiertas y curadas de las tintas de inyección curables por radiación por radicales INK-1 a INK-9 en un vaso de precipitados de 50 ml y se extrajeron con 4,5 ml de acetonitrilo utilizando ultrasonidos durante 30 minutos. El extracto se transfirió a un matraz volumétrico de 5 ml. Se enjuagaron las muestras dos veces con una pequeña cantidad de acetonitrilo, y se transfirió el disolvente utilizado para el enjuague al matraz volumétrico de 5 ml hasta que el volumen alcanzó los 5 ml. La solución se mezcló a conciencia y se filtró a través de un filtro de 0,2  $\mu\text{m}$  (Chromafill M&N). Se inyectaron 15  $\mu\text{l}$  de cada muestra en la columna de HPLC.

15 Para realizar el método cromatográfico se utilizó una columna Altima™ C18 de 5  $\mu\text{m}$  (150 x 3,2 mm) suministrada por Alltech. Se utilizó un caudal de 0,5 ml/min a una temperatura de 40°C. La huella HPLC se realizó a 204 nm. VEEA se eluyó a un tiempo de residencia de 5,02 min. La concentración se determinó con respecto a soluciones de referencia. El procedimiento HPLC usado para todas las muestras tenía un gradiente aplicado con un tiempo de fin de ejecución (*end run*) de 25 min., como indicado en la Tabla 7. El Eluyente A es  $\text{CH}_3\text{CN}$  y el Eluyente B es  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Tabla 7**

Tiempo (min)	% eluyente A	% eluyente B
0	55	45
6	55	45
7	0	100
17	0	100
18	55	45
25	55	45

25 La cantidad de VEEA extraíble se determinó como se ha descrito anteriormente y se expresa como “alimentos ppb”, que se calcula como sigue. La cantidad de VEEA extraíble de 14,136  $\text{cm}^2$  de cada muestra se calcula a partir del análisis y se expresa en  $\mu\text{g}$ . Esta cantidad se vuelve a calcular hasta 6  $\text{dm}^2$  (véase párrafo 34 de EU10/2011), que corresponde al área superficial de una caja que contiene un litro de un simulante. La cantidad recalculada de VEEA, expresada en  $\mu\text{g}$ , corresponde a la cantidad que se habría extraído del área superficial total de la caja en contacto con un litro de simulante. Si el simulante tuviese una densidad igual a la unidad, la cantidad extraída correspondería a la cantidad total de VEEA expresada en  $\mu\text{g}$  en un kilogramo de simulante, o ppb. Los resultados de VEEA extraíble y la viscosidad de tinta se recogen en la Tabla 8.

35

**Tabla 8**

Tintas de inyección	VEEA alimentos ppb	Viscosidad (mPa.s)
INK-1	2460	5,74
INK-2	913	6,74
INK-3	455	9,75

INK-4	567	7,17
INK-5	398	9,97
INK-6	648	7,64
INK-7	236	9,82
INK-8	983	8,91
INK-9	631	12,27

La Tabla 8 muestra claramente que, al añadirse una pequeña cantidad de compuestos de tiol, se produce un aumento considerable de la conversión de VEEA en las composiciones curables por radiación mientras que se mantiene una viscosidad aplicable por chorro. Sorprendentemente, también se puede observar que si el número de grupos tiol por compuesto de tiol se controlaba de tal manera que fuese dos o tres, se obtenía simultáneamente un mejor resultado de VEEA extraíble y una viscosidad más baja. Adicionalmente, casi no se percibía ningún olor procedente de las muestras curadas de las tintas de inyección INK-2 a INK-9.

### Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra el aumento de la conversión de monómeros en una tinta de inyección curable por radiación por radicales libres que contiene acrilato de aliléter.

#### Preparación de tintas de inyección curables por radiación por radicales

Las tintas de inyección curables por radiación por radicales INK-10 y INK-11 se prepararon con la composición según la Tabla 9. Los porcentajes son porcentajes en peso con respecto al peso total de las composiciones curables por radiación. Se determinó la viscosidad de cada tinta de inyección.

**Tabla 9**

% en peso del componente:	INK-10	INK-11
DISP-1	16,0	16,0
Omnipol™ TX	5,0	5,0
IC819	5,0	5,0
Speedcure™ 7040	5,0	5,0
Tipo IB	5,0	5,0
Thiol-3	-	5,5
Acrilato de 2-alloxiétilo	63,0	57,5
Estabilizador	1,0	1,0

#### Resultados y evaluación

Se recubrió un sustrato PET175 las tintas de inyección curables por radiación por radicales INK-10 y INK-11 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 6 µm. **Todas** las muestras recubiertas se curaron usando un transportador Fusion DRSE-120 equipado de una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D). Se hizo pasar una primera muestra de cada composición curable por radiación bajo la lámpara dos veces a una velocidad de cinta de 70 m/min. y a la potencia máxima de la lámpara. Se hizo pasar una segunda muestra de cada composición curable por radiación bajo la lámpara dos veces a una velocidad de cinta de 50 m/min. y a la potencia máxima de la lámpara.

Se metieron dos muestras de 7,068 cm<sup>2</sup> de cada muestra curada en un vaso de precipitados de 50 ml y se extrajeron con 4,5 ml de acetonitrilo utilizando ultrasonidos durante 30 minutos. El extracto se transfirió a un matraz volumétrico de 5 ml. Se enjuagaron las muestras dos veces con una pequeña cantidad de acetonitrilo, y se transfirió el disolvente utilizado para el enjuague al matraz volumétrico de 5 ml hasta que el volumen alcanzó los 5 ml. La solución se mezcló a conciencia y se filtró a través de un filtro de 0,2 µm (Chromafill M&N). Se inyectaron 15 µl de cada muestra en la columna de HPLC.

Para realizar el método cromatográfico se utilizó una columna Altima™ C18 de 5 µm (150 x 3,2 mm) suministrada por Alltech. Se utilizó un caudal de 0,5 ml/min a una temperatura de 40°C. La huella HPLC se realizó a 204 nm. VEEA y acrilato de alioxiétilo se coeluyeron al mismo tiempo de residencia. Como consecuencia, la suma de la

cantidad extraíbles de VEEA y de acrilato de aliloxietilo se determinó con respecto a soluciones de VEEA estándares. El procedimiento HPLC usado para todas las muestras tenía un gradiente aplicado con un tiempo de fin de ejecución (*end run*) de 25 min., como indicado en la Tabla 10. El Eluyente A es CH<sub>3</sub>CN y el Eluyente B es H<sub>2</sub>O.

5

**Tabla 10**

Tiempo (min)	% eluyente A	% eluyente B
0	55	45
6	55	45
7	0	100
17	0	100
18	55	45
25	55	45

La cantidad de monómeros extraíbles se determinó como se ha descrito anteriormente y se expresa como "alimentos ppb", que se calcula como sigue. La cantidad de monómeros, expresada en equivalentes de VEEA, de 14,136 cm<sup>2</sup> de cada muestra se calcula a partir del análisis y se expresa en µg. Esta cantidad se vuelve a calcular hasta 6 dm<sup>2</sup> (véase párrafo 34 de EU10/2011), que corresponde al área superficial de una caja que contiene un litro de un simulante. La cantidad recalculada de monómeros, expresada en ig, corresponde a la cantidad que se habría extraído del área superficial total de la caja en contacto con un litro de simulante. Si el simulante tuviese una densidad igual a la unidad, la cantidad extraída correspondería a la cantidad total de VEEA expresada en ig en un kilogramo de simulante, o ppb.

10

15

Los resultados de monómeros extraíbles y de la viscosidad de tinta se recogen en la Tabla 11.

**Tabla 11**

20

Tinta de inyección	Monómeros extraídos, expresados como equivalentes de VEEA (alimentos ppb)	Viscosidad (mPa.s)
INK-10	1539	4,3
INK-11	750	7,1

25

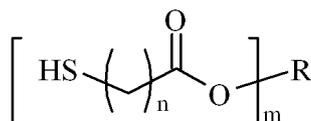
La Tabla 11 muestra claramente que, al añadirse pequeñas cantidades de compuestos de tiol, se produce un aumento considerable de la conversión de monómeros en formulaciones curables por radiación que comprenden acrilato de aliléter mientras que se conserva una viscosidad aplicable por chorro. Adicionalmente, casi no se percibía ningún olor procedente de la muestra curada de la tinta de inyección INK-11.

## REIVINDICACIONES

5 1. Tinta de inyección curable por radiación por radicales libres que tiene una viscosidad inferior a 30 mPa.s a 40 °C y a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup> y que contiene un fotoiniciador polimérico o polimerizable, un compuesto de tiol y un monómero controlador de vitrificación, en la que el monómero controlador de vitrificación incluye un grupo (met)acrilato y un grupo funcional etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consta de un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo aliléster y

10 en la que el compuesto de tiol incluye dos o tres grupos tiol.

2. Tinta de inyección curable por radiación por radicales libres según la reivindicación 1, en la que el compuesto de tiol se representa por la Fórmula (I):



15 Fórmula (I),

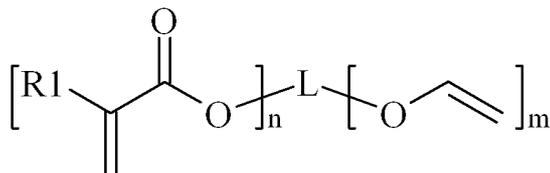
en la que

n representa un número entero de 1 a 4,

m representa un número entero de 1 a 6 y

20 R representa un grupo de enlace m-valente que comprende al menos 20 átomos de carbono.

3. Tinta de inyección curable por radiación por radicales libres según la reivindicación 1 o 2, en la que el monómero controlador de vitrificación se representa por un compuesto según la Fórmula (II):



25 Fórmula (II)

en la que

R<sup>1</sup> representa hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido, preferiblemente un grupo metilo,

30 L representa un grupo de enlace que comprende al menos un átomo de carbono, y

n y m representan independientemente un valor de 1 a 5.

4. Tinta de inyección curable por radiación por radicales libres según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el monómero controlador de vitrificación representa al menos un 50% en peso de la composición total de monómero.

5. Tinta de inyección curable por radiación por radicales libres según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el compuesto de tiol tiene un peso molecular inferior a 1.000 Dalton.

6. Tinta de inyección curable por radiación por radicales libres según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres incluye un colorante.

7. Tinta de inyección curable por radiación por radicales libres según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el fotoiniciador incluye un fotoiniciador de tioxantona polimerizable o polimérico y un fotoiniciador de polimerización basado en el óxido de acilfosfina.

8. Conjunto de tintas de inyección curables por radiación por radicales libres que incluye una tinta de inyección curable por radiación por radicales libres como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Sustrato que tiene una capa curada de la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Sustrato según la reivindicación 9, en el que el sustrato es un material de envasado para alimentos.

11. Procedimiento de impresión por inyección de tinta que comprende los pasos de:  
a) aplicar sobre un sustrato una tinta de inyección curable por radiación por radicales libres que tiene una

viscosidad inferior a 30 mPa.s a 40°C a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup> y que incluye un fotoiniciador polimérico o polimerizable, un compuesto de tiol y un monómero controlador de vitrificación, en el que el monómero controlador de vitrificación incluye un grupo (met)acrilato y un grupo funcional etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consta de un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo aliléster y en el que el compuesto de tiol incluye dos o tres grupos tiol, y

- 5 b) curar al menos parcialmente la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres.
12. Procedimiento de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 11, en el que la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres se aplica sobre la superficie del sustrato, en el que la superficie es realizada con un polímero seleccionado del grupo que consta de polietileno, polipropileno, policarbonato, policloruro de vinilo, tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, polilactida y poliimida.
- 10
13. Procedimiento de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 11 o 12, en el que la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres se aplica por chorro sobre el sustrato.
- 15
14. Procedimiento de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el sustrato es un material de envasado para alimentos.