

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 306**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)
C09D 133/08 (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C09D 11/101 (2014.01)
C09D 11/30 (2014.01)
C08F 2/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2007** **PCT/US2007/021754**
87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2008** **WO08045517**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2007** **E 07839471 (5)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018** **EP 2074162**

54 Título: **Composiciones de tinta para chorro y curables por radiación**

30 Prioridad:

11.10.2006 US 851023 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2018

73 Titular/es:

KAO CORPORATION (100.0%)
14-10, Nihonbashi Kayabacho 1-chome, Chuo-Ku
Tokyo 103-8210, JP

72 Inventor/es:

ELLISON, MATTHEW, M.

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

Observaciones :

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

ES 2 676 306 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

Composiciones de tinta para chorro y curables por radiación

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de tinta para chorro y curables por radiación y particularmente a tales composiciones que presentan alta elongación y son ventajosas, por ejemplo, para su uso en impresión por chorro de tinta digital para aplicaciones formables.

10 Antecedentes de la invención

Se conocen en la técnica diversas composiciones de tinta curables por radiación, y particularmente curables por luz ultravioleta (UV). Por naturaleza, las tintas curables por UV son principalmente sistemas termoestables. La naturaleza termoestable de estos materiales hace difícil formular tintas que presenten alta elongación tras el curado y formabilidad, es decir mediante termoformado, formado a vacío, o similares. Esta dificultad puede aliviarse en un grado usando oligómeros de alto peso molecular que pueden mejorar la elongación y formabilidad de materiales curados por UV. Sin embargo, la adición de oligómeros de alto peso molecular aumenta la viscosidad de los materiales líquidos, lo que impide su uso en aplicaciones para chorro en las que las viscosidades están normalmente por debajo de 70 cPs a 25 °C. Aunque se han propuesto tintas para chorro curadas por aire, a base de disolvente, en las que la viscosidad del polímero u oligómero se reduce con un disolvente, tales tintas requieren tiempos de secado poco prácticos y pueden no ser respetuosas con el medio ambiente debido al alto contenido en componentes orgánicos volátiles.

Se han usado tintas de serigrafía curables por UV; sin embargo, los procedimientos con tinta de serigrafía requieren la construcción de una nueva malla cada vez que cambia la imagen impresa. Un operario no tiene la capacidad de cambiar la imagen a pedido, como es el caso con un procedimiento de impresión por chorro de tinta digital.

Otras consideraciones también son importantes en la formulación de tintas para satisfacer numerosos criterios que afectan al rendimiento y estabilidad de la tinta. Por ejemplo, las tintas deben presentar un nivel apropiado de tensión superficial, baja volatilidad, bajo corrimiento, alta calidad de imagen (especialmente a altas velocidades de impresión) y adhesión a una variedad de materiales de sustrato. La estabilidad de las tintas también es importante, incluyendo estabilidad en almacenamiento, estabilidad a altas velocidades de cizalladura, estabilidad a altas temperaturas y estabilidad en las condiciones extremas dentro de un cabezal de impresión, por ejemplo un cabezal térmico o piezoeléctrico. También se desea la eliminación de disolventes volátiles de las tintas. Las tintas para chorro de tinta curables por UV disponibles comercialmente actuales están limitadas en una o más de estas áreas.

La publicación estadounidense n.º 2006/0222831 divulga composiciones de tinta curables que comprenden un componente oligomérico, que tiene un peso molecular de más de aproximadamente 10 000 g/mol y que no contiene funcionalidad etilénicamente insaturada curable por radiación, un diluyente, aditivos y un monómero monofuncional que tiene un peso molecular de 100 g/mol a 600 g/mol. La publicación estadounidense n.º 2006/0275588 es una continuación en parte de la publicación estadounidense n.º 2006/0222831, y divulga composiciones de tinta curables que comprenden adicionalmente un polímero o copolímero acrílico que tiene un índice de acidez de menos de aproximadamente 20.

El documento WO 2006/085992 se refiere a tintas para chorro de tinta curables por radiación, no acuosas que presentan estabilidad a alta velocidad de cizalladura (buena estabilidad reológica), estabilidad a altas temperaturas, y/o estabilidad en cabezales de impresión por chorro de tinta, especialmente cabezales de impresión por chorro de tinta de impulso. Las tintas tienen una amplia ventana de procedimiento a una velocidad de velocidades de impresión usando un cabezal de impresión por chorro de tinta de impulso.

El documento US 2003/158283 se refiere a tintas curables por radiación con cantidades moderadas de disolvente con baja tensión superficial, que se dice que proporcionan características de procesabilidad únicas que permiten que las características de chorro de tinta se formen y se curen con excelentes características de flujo, adhesión, ganancia de punto, compatibilidad, resistencia a la intemperie y curado.

El documento US 6.593.390 describe una tinta de chorro de tinta curable por radiación que tiene una viscosidad no mayor de 35 mPa.s a 30 °C y que comprende un componente colorante, un diluyente que consiste esencialmente en material líquido reactivo y, opcionalmente, al menos un catalizador de fotopolimerización y en el que el material líquido reactivo se forma de material tanto monofuncional como polifuncional y comprende del 5 al 30 % en peso de al menos un oligómero.

El documento US 4.358.476 se refiere a composiciones curables por radiación que comprenden al menos un material polimérico olefinicamente insaturado, al menos un monómero diluyente insaturado que puede copolimerizarse con el material polimérico y agua. Las composiciones se curan fácilmente en entornos inertes y que contienen oxígeno tras la exposición a radiación actínica o ionizante dando un acabado que tiene un efecto de

dispersión de luz deseado.

Sumario de la invención

5 La presente invención proporciona una composición de tinta para chorro y curable por radiación que comprende los siguientes componentes:

(a) un oligómero de monoacrilato aromático;

10 (b) un monómero monofuncional etilénicamente insaturado;

(c) opcionalmente un componente polifuncional etilénicamente insaturado adicional; y

15 (d) opcionalmente, un agente de transferencia de cadena seleccionado de acetoacetatos, tioles, aminas, siliconas modificadas con mercapto y mezclas de los mismos;

20 en la que los componentes (a) y (c) combinados en peso son menos que los componentes (b) y (d) combinados en peso y además en la que la composición de tinta contiene menos del 20 % en peso de disolvente, tiene una viscosidad a 25 °C de no más de aproximadamente 70 cPs y, cuando se cura por radiación, forma una tinta que tiene una elongación de al menos el 150 %.

25 En una realización particular, la tinta comprende un oligómero de monoacrilato aromático, un oligómero de acrilato adicional, que puede ser polifuncional, un monómero de acrilato monofuncional, un colorante y opcionalmente un componente polifuncional etilénicamente insaturado adicional y/o agente de transferencia de cadena. La cantidad de los oligómeros y cualquier componente polifuncional etilénicamente insaturado adicional opcional combinados es menor que la cantidad del monómero de acrilato monofuncional y cualquier agente de transferencia de cadena opcional combinados. La composición está sustancialmente libre de disolvente, tiene una viscosidad a 25 °C de no más de aproximadamente 70 cPs y puede curarse por radiación formando una tinta curada que tiene una elongación de al menos el 150 %.

30 En otra realización, las composiciones de tinta de la invención están libres de oligómeros no reactivos y preferiblemente libres de oligómeros no reactivos que tienen un peso molecular de más de 10 000 g/mol. En otra realización, las composiciones de tinta de la invención están libres de polímero o copolímero acrílico que tiene un índice de acidez por debajo de 20.

35 En otra realización, la invención se refiere a una composición de tinta para chorro y curable por radiación que consiste esencialmente en el oligómero de monoacrilato aromático, un monómero monofuncional etilénicamente insaturado, un colorante, al menos un fotoiniciador y opcionalmente un componente polifuncional etilénicamente insaturado adicional o agente de transferencia de cadena que contiene grupos funcionales curables por radiación etilénicamente insaturados. La composición tiene una viscosidad a 25 °C de no más de aproximadamente 70 cPs y puede curarse por radiación formando una tinta curada que tiene una elongación de al menos el 150 %.

Descripción detallada

45 La presente invención se refiere a composiciones de tinta para chorro y curables por radiación que comprenden un oligómero etilénicamente insaturado y un monómero monofuncional etilénicamente insaturado tal como se definió anteriormente. Las composiciones incluyen opcionalmente un componente polifuncional etilénicamente insaturado adicional y/o un agente de transferencia de cadena. Dentro de la presente descripción "componente polifuncional" se refiere a un componente de monómero u oligómero que contiene dos o más grupos funcionales por molécula.

50 El oligómero etilénicamente insaturado adecuado para su uso en las composiciones de tinta curables por radiación proporciona una plantilla para una estructura principal termoplástica, pero se usa en una cantidad relativamente baja, con el fin de mantener una baja viscosidad, al tiempo que también se mantienen un bajo módulo y una elongación mejorada en las tintas curadas resultantes. Los oligómeros a modo de ejemplo incluyen oligómeros etilénicamente insaturados de las siguientes clases generales: uretano, poliéter, poliéster, policarbonato, poliestercarbonato, acrílico, silicona, y similares, incluyendo cualquier combinación o subconjunto de los mismos. En realizaciones específicas, el oligómero comprende un oligómero de uretano, un oligómero de acrilato, preferiblemente un oligómero de monoacrilato aromático, un oligómero de acrilato de uretano, un oligómero de poliéster, o cualquier combinación o subconjunto de los mismos. En la presente invención, el oligómero incluye al menos el oligómero de monoacrilato aromático (a).

65 En una realización, el oligómero comprende adicionalmente un oligómero de uretano que comprende unidades de repetición de uretano y uno, dos o más grupos funcionales etilénicamente insaturados, que pueden incluir, por ejemplo, grupos acrilato, metacrilato, alilo y/o vinilo, preferiblemente grupos acrilato y vinil éter. En una realización más específica, son adecuadas unidades de repetición de uretano alifático, cicloalifático o alifático y cicloalifático mixtos. Los uretanos se preparan normalmente mediante la condensación de un diisocianato con un diol. Son útiles

uretanos alifáticos que tienen al menos dos restos uretano por unidad de repetición, en los que el diisocianato y el diol usados para preparar el uretano comprenden grupos alifáticos divalentes que pueden ser iguales o diferentes.

Son particularmente útiles oligómeros de uretano de poliéster y poliéter funcionalizados con insaturación etilénica. La insaturación etilénica puede proporcionarse mediante grupos funcionales tales como acrilato, alquil C₁-C₄(acrilato) (por ejemplo, metacrilato, etacrilato, etc.), vinilo, alilo, acrilamida, alquil C₁-C₄(acrilamida), y grupos similares. La funcionalidad reactiva de estos acrilatos de uretano es 1 o mayor, de manera específica aproximadamente 2 grupos reactivos por molécula de oligómero.

Los oligómeros de uretano etilénicamente insaturados de poliéter o poliéster adecuados incluyen el producto de reacción de un poliéter o poliéster poliol alifático o aromático con un poliisocianato alifático o aromático que se funcionaliza con insaturación etilénica usando un monómero que contiene la insaturación etilénica. Tales oligómeros pueden prepararse usando procedimientos bien conocidos en la técnica. El poliéter poliol se basa en un óxido de alquileño ramificado o de cadena lineal de desde uno hasta aproximadamente doce átomos de carbono, y puede prepararse mediante cualquier método conocido en la técnica.

El componente de poliisocianato alifático contiene de aproximadamente 4 a 20 átomos de carbono. Los poliisocianatos alifáticos a modo de ejemplo incluyen diisocianato de isoforona; 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano; 1,4-diisocianato de tetrametileno; 1,5-diisocianato de pentametileno; 1,6-diisocianato de hexametileno; 1,7-diisocianato de heptametileno; 1,8-diisocianato de octametileno; 1,9-diisocianato de nonametileno; 1,10-diisocianato de decametileno; 1,5-diisocianato de 2,2,4-trimetil-pentametileno; 1,5-diisocianato de 2,2'-dimetil-pentametileno; 1,6-diisocianato de 3-metoxi-hexametileno; 1,6-diisocianato de 3-butoxi-hexametileno; diisocianato de omega,omega'-dipropiléter; 1,4-diisocianato de ciclohexilo; 1,3-diisocianato de ciclohexilo; diisocianato de trimetilhexametileno; y combinaciones que comprenden al menos uno de los anteriores. Los poliisocianatos aromáticos adecuados incluyen diisocianato de tolueno, bis-fenilisocianato de metileno (diisocianato de difenilmetano), bis-ciclohexilisocianato de metileno (MDI hidrogenado), diisocianato de naftaleno, y similares.

El oligómero puede dotarse de la insaturación etilénica mediante el uso de monómeros de acrilato o metacrilato. Normalmente, el monómero etilénicamente insaturado contiene un extremo hidroxilo-terminal. Tales monómeros incluyen, por ejemplo, acrilatos o metacrilatos de hidroxialquilo tales como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxibutilo, y similares.

En una realización, la razón molar del poliol, el diisocianato y el monómero de insaturación etilénica puede ser de aproximadamente 1:2:2.

Los ejemplos de oligómeros de acrilato de uretano adecuados incluyen, pero no se limitan a, oligómeros de diacrilato de uretano a base de poliéster alifático, ejemplos de los cuales están disponibles comercialmente de Sartomer Company, Inc. ("Sartomer") e incluyen los comercializados con las designaciones CN991, CN962, CN964 y CN966.

Los ejemplos de oligómeros de acrilato adecuados incluyen oligómeros de acrilato de baja viscosidad, por ejemplo que tienen viscosidades inferiores a aproximadamente 5000 cPs, más específicamente inferiores a aproximadamente 2000 cPs. Los ejemplos de oligómeros de acrilato de baja viscosidad disponibles comercialmente incluyen, pero no se limitan a, los disponibles de Sartomer con la designación CN, por ejemplo, CN-130 (oligómero de monoacrilato alifático con una viscosidad de 40 cPs a 25 °C), CN-131 (oligómero de monoacrilato aromático con una viscosidad de 202 cPs a 25 °C), CN-152 (oligómero de monoacrilato alifático con una viscosidad de 130 cPs a 25 °C), CN-3100 (oligómero de acrilato con funcionalidad hidroxilo) y CN2285 (oligómero de acrilato).

Los ejemplos de oligómeros de poliéster adecuados incluyen oligómeros de poliéster de bajo peso molecular, baja viscosidad, un ejemplo de los cuales es R-Gen RD-276, disponible comercialmente de Chitech Chemical Company, que tiene un peso molecular de aproximadamente 1000.

En una realización, el oligómero tiene un peso molecular de hasta aproximadamente 50 000 Daltons, específicamente de aproximadamente 500 a aproximadamente 50 000; más específicamente de aproximadamente 1000 a aproximadamente 40 000; y aún más específicamente de aproximadamente 1200 a aproximadamente 30 000 Daltons. En otra realización, el oligómero tiene un peso molecular de menos de 10 000 Daltons. En una realización, la viscosidad del oligómero es de desde aproximadamente 500 cPs hasta aproximadamente 100 000 cPs a 60 °C, específicamente de aproximadamente 1000 a aproximadamente 65 000 cPs, más específicamente de aproximadamente 1000 a aproximadamente 45 000 cPs.

Las composiciones de tinta de la invención pueden contener adecuadamente una mezcla de dos o más oligómeros, siempre que el oligómero de monoacrilato aromático (a) esté comprendido.

En una realización preferible, las composiciones de tinta de la invención están libres de oligómeros no reactivos y preferiblemente libres de oligómeros no reactivos que tienen un peso molecular de más de aproximadamente 10 000 g/mol. Específicamente, las composiciones de tinta de la invención están libres de oligómeros que no

contienen grupos funcionales curables por radiación etilénicamente insaturados y, por tanto, no son reactivos.

El monómero monofuncional etilénicamente insaturado que se emplea en las composiciones de tinta de la invención aumenta la longitud de cadena de los oligómeros y acumula peso molecular, sin excesiva reticulación, contribuyendo de nuevo a un bajo módulo y una alta elongación de la tinta curada. La insaturación etilénica en el monómero monofuncional etilénicamente insaturado puede comprender metacrilato, acrilato, vinil éter, alil éter, metacrilamida, acrilamida, N-vinilamida, doble enlace carbono-carbono, o una combinación de los mismos. En una realización específica, el monómero monofuncional etilénicamente insaturado comprende un monómero de acrilato monofuncional. En otra realización, el monómero monofuncional comprende una mezcla de dos o más monómeros monofuncionales. En otra realización específica, el monómero monofuncional comprende un acrilato monofuncional que contiene un grupo cíclico, por ejemplo un grupo homocíclico o un grupo heterocíclico, opcionalmente que comprende una estructura de anillos condensados. El grupo cíclico puede ser alifático o aromático, o el monómero puede comprender una combinación de tales grupos. Los ejemplos de monómeros monofuncionales incluyen, pero no se limitan a, los disponibles comercialmente de Sartomer con las designaciones SR y CD, por ejemplo, acrilato de 2(2-etoxietoxi)etilo (SR 256), acrilato de tetrahidrofurfurilo (SR 285), acrilato de fenoxietilo (SR399), acrilato de nonilfenol alcoxlado (SR614), acrilato de isodecilo (SR 395), acrilato de 2-fenoxietilo (SR 339), metacrilato de isodecilo (SR 242), acrilato de isobornilo (SR506), monómero de acrilato de trimetilciclohexano (CD 420), ésteres acrílicos (CD 277, 278, 585, 586), acrilato de trimetilolpropanoformal cíclico (SR531), y similares. Otros incluyen Laromer TBCH y Laromer DCPA disponibles comercialmente de BASF Corporation ("BASF") y Genomer 1122 disponible comercialmente de Rahn AG ("Rahn"), vinilcaprolactama ("V-Cap"), vinilporrolidona y Neodene 16 disponibles comercialmente de Shell Chemical Co. ("Shell"). En una realización, el monómero monofuncional tiene una Tg (temperatura de transición vítrea) de al menos 25 °C. En realizaciones adicionales, el monómero monofuncional tiene una Tg de al menos 40 °C, más específicamente al menos 50 °C.

Las composiciones de tinta pueden incluir opcionalmente un componente polifuncional etilénicamente insaturado adicional (distinto del oligómero requerido) y/o agente de transferencia de cadena. El componente polifuncional puede ser un monómero, un oligómero o una combinación de los mismos. En una realización, el componente polifuncional etilénicamente insaturado puede actuar como co iniciador, pero sin provocar una excesiva reticulación, y por tanto usarse en cantidades relativamente bajas de, por ejemplo, desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 5 % en peso, mientras que en otras realizaciones, el componente polifuncional etilénicamente insaturado puede actuar como agente de reticulación, pero sin elevar excesivamente la viscosidad de las composiciones de tinta y, por tanto, se usa de nuevo en una cantidad relativamente baja de, por ejemplo, desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 15 % en peso. La insaturación etilénica en el componente polifuncional etilénicamente insaturado puede comprender metacrilato, acrilato, vinil éter, alil éter, metacrilamida, doble enlace carbono-carbono, o una combinación de los mismos. En una realización específica, el componente polifuncional etilénicamente insaturado comprende un acrilato polifuncional, es decir, un diacrilato, triacrilato o superior, o combinaciones de los mismos. Opcionalmente, el componente polifuncional puede incluir una estructura principal de siloxano con el fin de mejorar adicionalmente el curado, la flexibilidad y/o propiedades adicionales de las composiciones de tinta. El oligómero polifuncional, si se emplea, es además de, por ejemplo, oligómero de acrilato de uretano tal como se describió anteriormente, y puede comprender silicona acrilada, amina acrilada, poliéster acrilado o poliésteres acrilados, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de componentes polifuncionales incluyen CN 966J75 y CN 9800, disponibles comercialmente de Sartomer, y EB 1360 y EB 350, disponibles comercialmente de Cytec Industries, Inc. ("Cytec"), tal como se demuestra en los ejemplos a continuación.

En otra realización, las composiciones de tinta de la invención están libres de polímero o copolímero acrílico que tiene un índice de acidez de menos de aproximadamente 20. Por índice de acidez quiere decirse el peso en miligramos de hidróxido de potasio requerido para neutralizar los grupos carboxilato colgantes en un gramo de polímero. El procedimiento para determinar los índices de acidez se describe en las normas ASTM D 974 y D 604.

El agente de transferencia de cadena puede emplearse para contribuir al bajo módulo y a la alta elongación deseados de las composiciones de tinta. En una realización, el agente de transferencia de cadena puede comprender uno o más acetoacetatos, por ejemplo, acrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo ("AAEA"), éster 4-(3-oxobutirilo)-butílico del ácido acrílico ("AABUA"), metacrilato de 2-(acetoxiacetoxi)etilo ("AAEMA"), mezcla de acrilato de 2-(acetoacetoxi)propilo/acrilato de 2-(acetoacetoxi)isopropilo ("AAPRA"), tioles, aminas o una combinación de los mismos. Los compuestos que contienen tiol adecuados incluyen pero no se limitan a isooctilmercaptopropano, 1,2-dimercaptoetano, 1,6-dimercaptohexano, neopentantotetritol, y similares, tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, 2,2-bis(mercaptopmetil)-1,3-propanodiol, y similares, compuestos de ariltil tales como 4-etilbenceno-1,3-ditol, 1,3-difenilpropano-2,2-ditol, 4,5-dimetilbenceno-1,3-ditol, 1,3,5-bencenotritol, dimercaptoacetato de glicol, dimercaptopropionato de glicol, tetratioglicolato de pentaeritritol, tritioglicolato de trimetilolpropano, y similares. En otra realización, el agente de transferencia de cadena comprende un silano mercapto-funcional. Más específicamente, el agente de transferencia de cadena es una silicona que contiene el 2 % en moles o más de (mercaptopropil)metilsiloxano, ejemplos del cual incluyen, pero no se limitan a, SMS-042 de Gelest, Inc. ("Gelest") y GP-367 de Genessee Polymers Co. ("Genessee"). Tales materiales son particularmente adecuados porque el componente de silicona actúa como un tensioactivo y se orienta hacia la superficie de la tinta cuando se deposita. Los grupos mercapto pueden reaccionar con los grupos etilénicamente insaturados de los otros componentes a través de una reacción tiol-eno. Esta reacción es generalmente insensible al oxígeno mientras que la mayoría de las

polimerizaciones por radicales libres se inhiben mediante el oxígeno. Por tanto, la migración preferente de la silicona a la superficie puede mejorar el curado de superficie y eliminar la pegajosidad de superficie creando una zona rica en tiol en la superficie en donde la inhibición por el oxígeno sería máxima.

Las composiciones de tinta preferiblemente son sustancialmente no acuosas, sustancialmente libres de un disolvente, o sustancialmente libres de ambos, es decir, un compuesto que tiene un punto de ebullición a presión atmosférica de menos de aproximadamente 120 °C. Tal como se usa en el presente documento, sustancialmente no acuoso significa que no se añade agua a las tintas aparte de las cantidades casuales de humedad derivada de las condiciones ambientales. Las tintas no acuosas pueden tener, por tanto, menos de aproximadamente el 3 % en peso de agua, más específicamente menos de aproximadamente el 2 % en peso de agua, incluso más específicamente menos de aproximadamente el 1 % en peso de agua, basándose en el peso total de la tinta. Sustancialmente libre de disolventes significa que la tinta contiene menos de aproximadamente el 20 % en peso de disolvente. En realizaciones más específicas, la tinta contiene menos de aproximadamente el 10 % en peso de disolvente, más específicamente, menos de aproximadamente el 5 % en peso de disolvente, aún más específicamente menos de aproximadamente el 2 % en peso de disolvente, e incluso más específicamente menos de aproximadamente el 1 % en peso de disolvente, basándose en el peso total de la tinta.

Las composiciones de tinta pueden contener además un colorante que puede comprender pigmento, tinte o una combinación de pigmentos y/o tintes para proporcionar el color deseado. Puede usarse cualquier pigmento, tinte o combinaciones de pigmentos y tintes, siempre que se mantenga la estabilidad térmica deseada de la tinta resultante. La tinta no se limita a ningún color particular. Los colores adecuados incluyen, por ejemplo cian, magenta, amarillo, negro, blanco, naranja, verde, cian claro, magenta claro, violeta, y similares. Los pigmentos a modo de ejemplo incluyen los que tienen las siguientes clasificaciones de índice de color: verde PG 7 y 36; naranja PO 5, 34, 36, 38, 43, 51, 60, 62, 64, 66, 67 y 73; rojo PR 112, 149, 170, 178, 179, 185, 187, 188, 207, 208, 214, 220, 224, 242, 251, 254, 255, 260 y 264; magenta/violeta PV 19, 23, 31 y 37, y PR 122, 181 y 202; amarillo PY 17, 120, 138, 139, 155, 151, 168, 175, 179, 180, 181 y 185; azul PB 15, 15:3, 15:4; negro PB 2, 5 y 7; negro de carbono; dióxido de titanio (incluyendo rutilo y anatasa); sulfuro de zinc, y similares o una mezcla de los mismos. Otros pigmentos específicos incluyen, por ejemplo, IRGALITE BLUE GLVO, MONASTRAL BLUE FGX, IRGALITE BLUE GLSM, HELIOGEN BLUE L7101F, LUTETIA CYANINE ENJ, HELIOGEN BLUE L6700F, MONASTRAL GNXC, MONASTRAL GBX, MONASTRAL GLX, MONASTRAL 6Y, IRGAZIN DPP ORANGE RA, NOVAPERM ORANGE H5G70, NOVAPERM ORANGE HL, MONOLITE ORANGE 2R, NOVAPERM RED HFG, HOSTAPERM ORANGE HGL, PALIOGEN ORANGE L2640, SICOFAST ORANGE 2953, IRGAZIN ORANGE 3GL, CHROMOPHTHAL ORANGE GP, HOSTAPERM ORANGE GR, PV CARMINE HF4C, NOVAPERM RED F3RK 70, MONOLITE RED BR, IRGAZIN DPP RUBINE TR, IRGAZIN DPP SCARLET EK, RT-390-D SCARLET, RT-280-D RED, NOVAPERM RED HF4B, NOVAPERM RED HF3S, NOVAPERM RD HF2B, VYNAMON RED 3BFW, CHROMOPHTHAL RED G, VYNAMON SCARLET 3Y, PALIOGEN RED L3585, NOVAPERM RED BL, PALIOGEN RED 3880 HD, HOSTAPERM P2GL, HOSTAPERM RED P3GL, HOSTAPERM RED E5B 02, SICOFAST RED L3550, SUNFAST MAGENTA 122, SUNFAST RED 122, SUNFAST VIOLET 19 228-0594, SUNFAST VIOLET 19 228-1220, CINQUASIA VIOLET RT-791-D, VIOLET R NRT-201-D, RED B NRT-796- D, VIOLET R RT-101-D, MONOLITE VIOLET 31, SUNFAST MAGENTA 22, MAGENTA RT-243-D, MAGENTA RT 355- D, RED B RT-195-D, CINQUASIA CARBERNET RT-385-D, MONOLITE VIOLET R, MICROSOL VIOLET R, CHROMOPHTHAL VIOLET B, ORACET PINK RF, IRGALITE YELLOW 2GP, IRGALITE YELLOW WGP, PV FAST YELLOW HG, PV FAST YELLOW H3R, HOSTAPERM YELLOW H6G, PV FAST YELLOW, PALIOTOL YELLOW D1155 e IRGAZIN YELLOW 3R.

Varios pigmentos de tipo negro de carbono diferentes están disponibles comercialmente, por ejemplo y negros de carbono tales como SPECIAL BLACK 100, SPECIAL BLACK 250, SPECIAL BLACK 350, FW1, FW2 FW200, FW18, SPECIAL BLACK 4, NIPEX 150, NIPEX 160, NIPEX 180, SPECIAL BLACK 5, SPECIAL BLACK 6, PRINTEX 80, PRINTEX 90, PRINTEX 140, PRINTEX 150T, PRINTEX 200, PRINTEX U y PRINTEX V, todos disponibles de Degussa Corporation ("Degussa"), MOGUL L, REGAL 400R, REGAL 330 y MONARCH 900, disponibles de Cabot Chemical Co. ("Cabot"), MA77, MA7, MA8, MA11, MA100, MA100R, MA100S, MA230, MA220, MA200RB, MA14, #2700B, #2650, #2600, #2450B, #2400B, #2350, #2300, #2200B, #1000, #970, #3030B y #3230B, todos disponibles de Mitsubishi Chemical Corporation ("Mitsubishi"), RAVEN 2500 ULTRA, negro de carbono 5250 y negro de carbono 5750 de Columbia Chemical Co. ("Columbia"), y similares.

Varios pigmentos de óxido de titanio, incluyendo polvos de titanio nanoestructurados, se conocen también y son adecuados para su uso en el presente documento. Las partículas de óxido de titanio pueden recubrirse con un óxido, tal como alúmina o sílice, por ejemplo. Pueden usarse una, dos o más capas de un recubrimiento de óxido de metal, por ejemplo un recubrimiento de alúmina y un recubrimiento de sílice, en cualquier orden. Como alternativa, o además, las partículas de óxido de titanio pueden tratarse en la superficie con un agente de compatibilización orgánica tal como un zirconato, titanato, silanos, siliconas, y similares.

Si el colorante incluye un pigmento, el pigmento se dispersa previamente de manera adecuada antes de su incorporación en la composición de tinta, generalmente en uno o más de los materiales de oligómero o monómero usados en la composición. Generalmente, el pigmento comprende de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 60 % de la dispersión. También puede incluirse un dispersante para mejorar la estabilidad de la dispersión de pigmento y/o para reducir o eliminar sustancialmente la aglomeración o el asentamiento de las partículas de

pigmento durante la fabricación de la tinta, el almacenamiento y/o uso. El dispersante puede seleccionarse de una variedad de materiales incluyendo siliconas, y otros monómeros u oligómeros que tienen buenas propiedades de humectación para el pigmento.

Los pigmentos son generalmente de un tamaño que puede expulsarse como un chorro desde un cabezal de impresión sin obstruir sustancialmente las boquillas, los capilares u otros componentes de impresión del equipo de impresión. El tamaño del pigmento puede tener también un efecto sobre la viscosidad de la tinta final. El tamaño de partícula promedio del pigmento es de aproximadamente 10 a aproximadamente 750 nanómetros, específicamente menor de aproximadamente 500 nanómetros, y más específicamente menor de aproximadamente 350 nanómetros. Por ejemplo, los pigmentos pueden tener un D50 de menos de o igual a 350 nanómetros.

Las composiciones de tinta presentan una combinación deseable de baja viscosidad en forma líquida y alta elongación una vez curadas, es decir, tienen una viscosidad a 25 °C de no más de aproximadamente 70 cPs, preferiblemente no más de 50 cPs, e incluso más preferiblemente no más de 30 cPs, y forman una tinta curada que tiene una elongación de al menos el 150 %. Generalmente, una tinta curada presenta poca o ninguna pegajosidad de superficie, tal como se describe en detalle adicional a continuación, pero sigue siendo termoformable. La elongación se mide usando un medidor de tracción Instron usando una célula de carga de 100 Newton y una velocidad de cruceta de 300 mm/min. Las muestras se preparan en vinilo Scotchcal 220 (o bien pruebas de tinta tal como se preparan en pruebas tal como se describen en los ejemplos más adelante o mediante chorro). Se cortan tiras de 1/4" de anchura y se colocan en las mordazas que están separadas 40 mm. La prueba se detiene cuando se rompe el vinilo, se observa que la tinta se fractura sobre el vinilo, o se observa que el color de la tinta se desvanece/aclara. Se mide entonces el porcentaje de elongación en el momento en el que se detiene la prueba. También puede usarse policarbonato como sustrato en pruebas de elongación si el medidor Instron está equipado con un horno. Una vez colocada la muestra de tinta/policarbonato en las mordazas, es necesario calentar la muestra hasta 150 °C para ablandar el policarbonato y permitir que se estire fácilmente. La viscosidad puede medirse usando un reómetro Haake RV-1 con un sensor C60/2 y una unidad de control de temperatura TCP/P - Peltier a 25 °C a una velocidad de cizalladura de 500 s⁻¹. En una realización más específica, las composiciones tienen una viscosidad a 25 °C de no más de aproximadamente 70 cPs, o, más específicamente, no más de aproximadamente 50 cPs o incluso más específicamente, no más de 30 cPs.

Las proporciones del monómero y los componentes de oligómeros reactivos descritos anteriormente pueden controlarse para obtener estas propiedades en combinación con un colorante. En la presente invención, la cantidad del oligómero etilénicamente insaturado y cualquier componente polifuncional etilénicamente insaturado adicional combinados, es menor que la cantidad del monómero monofuncional etilénicamente insaturado y cualquier agente de transferencia de cadena opcional combinados. Esto minimiza la reticulación al tiempo que aumenta la longitud de cadena y el peso molecular en las composiciones curadas. En una realización más específica, las composiciones de tinta comprenden, basándose en el peso total de la tinta, desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 35 % en peso, preferiblemente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 30 % en peso, preferiblemente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 30 % en peso y más preferiblemente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 25 % en peso del oligómero etilénicamente insaturado y cualquier componente polifuncional etilénicamente insaturado adicional opcional, y desde aproximadamente el 25 hasta aproximadamente el 80 % en peso, preferiblemente de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 75 % en peso, preferiblemente de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 75 % en peso y más preferiblemente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 70 % en peso, del monómero monofuncional etilénicamente insaturado y cualquier agente de transferencia de cadena opcional combinados.

En algunas realizaciones que contienen componente polifuncional adicional, y/o agente de transferencia de cadena, las composiciones pueden comprender desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 30 % en peso, preferiblemente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 25 % en peso, del oligómero etilénicamente insaturado, desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 15 % en peso del componente polifuncional etilénicamente insaturado adicional, desde aproximadamente el 25 hasta aproximadamente el 80 % en peso del monómero monofuncional etilénicamente insaturado, y desde aproximadamente el 0 hasta aproximadamente el 25 % en peso del agente de transferencia de cadena.

En realizaciones alternativas, las composiciones pueden comprender desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 10 % en peso del oligómero etilénicamente insaturado, desde aproximadamente el 3 hasta aproximadamente el 10 % en peso del componente polifuncional etilénicamente insaturado adicional, desde aproximadamente el 25 hasta aproximadamente el 80 % en peso del monómero monofuncional etilénicamente insaturado, y desde aproximadamente el 0 hasta aproximadamente el 25 % en peso del agente de transferencia de cadena. En otra realización, las composiciones pueden comprender desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 15 % en peso del oligómero etilénicamente insaturado, desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 10 % en peso del componente polifuncional etilénicamente insaturado adicional, desde aproximadamente el 25 hasta aproximadamente el 80 % en peso del monómero monofuncional etilénicamente insaturado, y desde aproximadamente el 0 hasta aproximadamente el 25 % en peso del agente de transferencia de cadena. En general, el colorante se usa en una cantidad de aproximadamente el 0,01 al 25 % en peso, específicamente de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 10 % en peso, y más específicamente de

aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 7,5 % en peso del peso total de la composición de tinta.

Opcionalmente, puede excluirse el colorante de las composiciones descritas en el presente documento, en las que se forma una composición de recubrimiento incolora. Todas las divulgaciones expuestas en el presente documento que se refieren a las composiciones de tinta, distintas de las descripciones del colorante, pueden aplicarse igualmente a tales composiciones de recubrimiento incoloras.

En realizaciones adicionales, las composiciones de tinta presentan preferiblemente una tensión superficial tal que la composición forma bien un chorro y humedece adecuadamente el sustrato. En una realización específica, las composiciones de tinta presentan una tensión superficial de menos de aproximadamente 40 dinas/cm, más específicamente menos de aproximadamente 36 dinas/cm, a 25 °C.

Las composiciones de tinta curables por radiación pueden contener también un iniciador de polimerización. Se conocen en la técnica diversos fotoiniciadores y pueden seleccionarse basándose en el tipo de colorante presente y la longitud de onda de radiación usada para curar la tinta. Puede usarse una combinación de fotoiniciadores, que tienen niveles de absorción de energía pico a longitudes de onda variables dentro del intervalo de la radiación seleccionada para el curado. Preferiblemente, el fotoiniciador y las combinaciones de fotoiniciador son sensibles a las longitudes de onda no absorbidas, o solo se ven parcialmente afectadas por el pigmento y/o colorante de tinte.

Los ejemplos de fotoiniciadores adecuados incluyen 2-bencil-2-(dimetilamino)-4'-morfolinobutirofenona; 2-hidroxi-2-metilpropiofenona; trimetilbenzofenona; metilbenzofenona; 1-hidroxiciclohexilfenil cetona; isopropiltioxantona; 2,2-dimetil-2-hidroxi-acetofenona; 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona; 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-propan-1-ona; óxido de 2,4,6-trimetilbencil-difenil-fosfina; 1-cloro-4-propoxitioxantona; benzofenona; óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina; 1-fenil-2-hidroxi-2-metilpropanona; óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina; canforquinona; y similares. También pueden usarse combinaciones que comprenden uno o más de los anteriores. Los fotoiniciadores disponibles comercialmente adecuados incluyen, pero no se limitan a Irgacure 907, Irgacure 819, Irgacure 2959, Irgacure 184, Irgacure 369, Irgacure 379, Irgacure 651 y Darocur D1173, disponibles comercialmente de Ciba Specialty Chemicals ("Ciba"), benzofenona, Genocure LBP, disponible comercialmente de Rahn, ITX SarCure SR1124 y TZT SarCure SR1137, disponibles comercialmente de Sartomer, Chivacure BMS, disponible comercialmente de Chitec Technology Co., y combinaciones de los mismos.

Los iniciadores de la polimerización se usan en cantidades eficaces para iniciar la polimerización en presencia de la radiación de curado, normalmente de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 25 % en peso, específicamente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 20 % en peso, y más específicamente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15 % en peso, y más específicamente, de aproximadamente el 7 a aproximadamente el 15 % en peso, basándose en el peso total de la tinta.

La composición de fotoiniciador puede contener además un coiniador, por ejemplo, un coiniador de amina tal como, por ejemplo, 4-(dimetilamino)benzoato de etilo, dimetilaminobenzoato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, o similares. Pueden usarse coiniadores de la polimerización de amina reactiva, tales como el coiniador CN386 (un aducto de amina reactiva de diacrilato de tripropilenglicol), disponible comercialmente de Sartomer, Darocure EHA, disponible comercialmente de Ciba, y similares. El coiniador puede estar presente en la tinta en una cantidad de aproximadamente el 0,25 a aproximadamente el 20 % en peso, específicamente de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10 % en peso, y más específicamente de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 7 % en peso, basándose en el peso total de la tinta.

Las composiciones de tinta también pueden incluir, como aditivos, un material de absorción de luz ultravioleta ("UVA") y/o un estabilizador de luz de amina impedida ("HALS") para proporcionar estabilidad fotolítica a la tinta. El UVA y o HALS puede añadirse a la composición de tinta para mejorar la resistencia a la intemperie de la tinta curada. Estos aditivos proporcionan la retención de color a través de la vida útil de la tinta curada. Las versiones comerciales de los UVA incluyen, pero no se limitan a Tinuvin 384-2, Tinuvin 1130, Tinuvin 405, Tinuvin 411L, Tinuvin 171, Tinuvin 400, Tinuvin 928, Tinuvin 99, combinaciones de los mismos, y similares. Los ejemplos disponibles comercialmente de HALS incluyen, pero no se limitan a Tinuvin 123, Tinuvin 292, Tinuvin 144, Tinuvin 152, combinaciones de los mismos, y similares. Están disponibles también combinaciones de materiales de UVA y HALS, útiles en tintas curables por radiación, y disponibles comercialmente como Tinuvin 5055, Tinuvin 5050, Tinuvin 5060, Tinuvin 5151. Todos los productos de Tinuvin están disponibles comercialmente de Ciba. Debe reconocerse que esta lista de compuestos es a modo de ejemplo y no debe considerarse como limitada a los mismos.

Pueden incluirse otros aditivos en las composiciones de tinta curables por radiación, incluyendo estabilizadores, antioxidantes, tensioactivos y agentes de dispersión adicionales. Cuando se usan, los estabilizadores pueden estar presentes en la tinta en una cantidad de aproximadamente el 0,001 a aproximadamente el 2 % en peso, específicamente de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 0,5 % en peso, y más específicamente de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 0,3 % en peso, basándose en el peso total de la tinta. Los estabilizadores disponibles comercialmente incluyen I-1035, disponible comercialmente de Ciba, y MEHQ (4-metoxifenol), HQ (hidroquinona) y BHT (hidroxitolueno butilado) disponibles comercialmente de Sigma-Aldrich Corp.,

y G-1402 y G-16 disponible comercialmente de Rahn.

Pueden usarse tensioactivos para ajustar la tensión superficial de la tinta para ayudar en la humectación de sustratos de baja energía de superficie. La humectación se produce cuando las fuerzas adhesivas entre la tinta y el sustrato son más fuertes que las fuerzas cohesivas de la tinta. Sin querer restringirse a la teoría, se cree que el rendimiento no humectante, tal como perlado y contracción, se correlaciona con fuerzas adhesivas más fuertes en la tinta entre la tinta y el sustrato. El perlado se produce cuando la tinta, tras la aplicación, forma una tira de gotitas desconectadas en lugar de permanecer como un recubrimiento uniforme, y la contracción se produce cuando la tinta se encoge desde la extensión máxima de su aplicación inicial a una superficie.

Los tensioactivos adecuados para su uso en las tintas incluyen, pero no se limitan a, polisiloxanos, copolímeros poliacrílicos, polímeros que contienen flúor, y similares. En una realización específica, estos materiales contienen grupos reactivos que les permiten llegar a formar parte de la red curada. Los ejemplos adecuados incluyen Rad 2100, Rad 2200, Rad 2250, Rad 2300, Rad 2500, Rad 2600 y Rad 2700 disponibles comercialmente de Degussa; CoatOSil 1211, CoatOSil 1301, CoatOSil 3500, CoatOSil 3503, CoatOSil 3509 y CoatOSil 3573 disponibles comercialmente de GE Silicones; Byk-381, Byk-333, Byk-377, Byk-UV 3500, Byk-UV 3510 y Byk-UV 3530 disponibles comercialmente de Byk Chemie; y FC-4430 y FC-4432 disponibles comercialmente de 3M Corporation. Una cantidad eficaz de tensioactivo, cuando se usa, es de desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 2 % en peso, específicamente de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 1,5 % en peso, más específicamente de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 1 % en peso, del peso total de la composición de tinta.

Las composiciones de tinta de la invención son adecuadas para su uso en la impresión sobre diversos sustratos, incluyendo polímeros, sustratos de celulosa, incluyendo papel, y similares. Ventajosamente, las composiciones de tinta pueden expulsarse como un chorro a partir de una variedad de cabezales de impresión por chorro de tinta conocidos, mediante lo cual las tintas son adecuadas para su uso en métodos que comprenden las etapas de expulsar la tinta como un chorro sobre un sustrato para formar una característica impresa con tinta curable; y curar la característica impresa con tinta. Pueden emplearse condiciones de curado convencionales y normalmente proporcionan una superficie libre de pegajosidad. Adecuadamente, las composiciones de tinta pueden curarse a, por ejemplo, 200, 700, 1000 o 1500 mJ/cm², o niveles superiores o inferiores según se desee. La tinta curada es termoplástica y tiene una elongación de al menos el 150 %, y en realizaciones específicas, al menos el 200 %. Por tanto, la característica impresa curada puede experimentar un proceso de formado, por ejemplo un proceso de formado en el que la característica impresa sobre un sustrato puede formarse para dar un objeto tridimensional a una temperatura por encima de la T_g del sustrato. Por tanto, en una realización específica, la composición de tinta curada tiene una T_g de al menos 0 °C. El proceso de formación para formar la característica de tinta impresa, por ejemplo sobre un sustrato de polímero, para dar un objeto tridimensional puede comprender cualquier procedimiento conocido en la técnica. En una realización específica, se emplea un proceso de moldeo de inserto de película, ejemplos del cual incluyen formado a alta presión, formado a vacío, termoformado, y similares. Las composiciones de tinta de la invención pueden emplearse para formar objetos tridimensionales impresos con tinta que no presentan agrietamiento visible de la tinta, incluso en objetos tridimensionales que tienen dimensiones rigurosas, por ejemplo ángulos rectos y/o características de profundidad de aproximadamente 0,25 pulgadas.

Los siguientes ejemplos demuestran diversas realizaciones de la invención. Se preparan composiciones de tinta, por ejemplo, mediante combinación para formar una disolución homogénea y mediante filtrado. También pueden emplearse otras técnicas conocidas en la técnica. A menos que se especifique otra cosa, las partes y los porcentajes dentro de los ejemplos y la memoria descriptiva se refieren a partes en peso y porcentajes en peso, respectivamente.

Ejemplos

La elongación se mide según el procedimiento descrito anteriormente. Los siguientes procedimientos y técnicas adicionales empleados en los ejemplos se describen a continuación.

Se determinó la adhesión cuadrícula según el siguiente procedimiento: Se preparó una película de una tinta de chorro de tinta a un grosor de 9 micrómetros usando una varilla n.º 6 Mayer sobre el sustrato indicado, se curó usando una lámpara de vapor de mercurio a una dosis de 700 mJ/cm² y se acondicionó durante 16-24 horas a 25 °C (± 2 °C) a una humedad relativa del 50 % (± 5 %). Se hizo una serie de 6 incisiones paralelas de 2 a 2,5 cm de longitud y separadas 2,0 mm en la película usando una herramienta de corte adecuada tal como una herramienta de corte Gardco PA-2000 con 6 cuchillas paralelas, seguido por un segundo conjunto de incisiones de las mismas dimensiones, giradas 90° con respecto al primer conjunto formando un patrón cuadrícula. Se limpió la superficie cuadrícula usando un cepillo o aire comprimido para eliminar los contaminantes particulados. Se aplicó una longitud de 7 a 8 cm de una cinta adecuada, tal como cinta 3M 610, disponible de 3M Corporation, a la zona cuadrícula y se alisó mediante frotado para eliminar cualquier burbuja de aire atrapada y para garantizar un buen contacto. Entonces se despegó la cinta en el plazo de 90 segundos (± 30 segundos) tras la aplicación a la zona cuadrícula. Entonces se cuantificaron las zonas cuadrículas según el método de ASTM D3359.

Prueba de frotamiento con MEK: La técnica de frotado con MEK (metil etil cetona) es un método para evaluar la resistencia al disolvente de una tinta de chorro de tinta curada incorporando la norma ASTM D4752 en la norma ASTM D3732-82. Se aplicó la tinta que iba a curarse a un sustrato de poliéster ("PET"), policarbonato ("PC") o vinilo usando una varilla n.º 6 Mayer. Se curó la película recubierta usando una lámpara de vapor de mercurio de Hanovia (n.º de pieza 6812A431, potencia máxima 300 vatios/pulgada) a una dosis de 700 mJ/cm² (dosificación registrada mediante un radiómetro IL390C de International Light). Se seleccionaron para las pruebas zonas de prueba de la superficie de película de tinta de al menos 2 pulgadas de longitud. El extremo redondo de un martillo envuelto en dos grosores de estopilla se satura hasta una condición húmeda goteante con MEK. Se frotó el extremo redondo húmedo a lo largo de la porción de 2 pulgadas de la película curada, un movimiento hacia delante y uno hacia atrás constituye un único frotamiento. Se frota la superficie hasta que la tinta se ha eliminado completamente de cualquier punto a lo largo de la zona de prueba o tras 200 frotamientos con MEK, lo que ocurra primero. Se registró el número de frotamientos requerido para exponer el sustrato.

Grado de curado: Se determinó el grado de curado de la tinta midiendo el porcentaje de insaturación de acrilato reaccionado ("% de RAU") de la tinta curada usando un instrumento de FT-IR Nicolet 860 Magna equipado con un instrumento Durasampl IR II ATR (diamante). Se colocó una gota de tinta de chorro de tinta líquida sobre el cristal ATR de diamante y se obtuvo un espectro de la tinta líquida sin reaccionar. Se preparó una película de tinta curada para análisis espectral formando una película de tinta que tenía un grosor de aproximadamente 7-10 micrómetros usando una prueba de tinta con varilla n.º 6 Mayer sobre un sustrato de poli(tereftalato de etileno) ("PET"). Entonces se curó la película de tinta usando la lámpara de vapor de mercurio de Hanovia descrita, a una dosis especificada. La película de tinta curada se retiró del sustrato y se midieron la superficie superior y la superficie inferior de la película (la cara adyacente al sustrato) para determinar el grado de curado. Se determinó el grado de curado en la superficie superior de la película ("% de RAU superior") cortando un trozo de película de tinta (aproximadamente 1/2" x 1/2") y teniendo la superficie superior de la película orientada hacia el cristal ATR de diamante mientras que se obtenía un espectro. Se obtuvo el grado de curado en la cara de la película opuesta a la superficie (% de RAU inferior) orientando la superficie inferior de la película al cristal ATR de diamante mientras que se obtenía un espectro. El enlace carbono-carbono de la funcionalidad acrilato se observó en la tinta curada a aproximadamente 1410 cm⁻¹.

Ejemplo 1

Este ejemplo 1 demuestra una composición de tinta cian que contiene oligómeros (CN966H90 y CN-131), monómero monofuncional (SR 285 y SR 395) y un agente de transferencia de cadena metacrilato de (2-(acetoacetoxi)etilo, AAEMA). Los oligómeros actúan como plantilla para proporcionar alta elongación. Los hidrógenos ácidos en el resto acetoacetato son capaces de producir transferencia de cadena y el grupo metacrilato en el AAEMA puede experimentar posiblemente de manera lenta polimerización por radicales libres con otros monómeros y oligómeros reactivos en la tinta. La dispersión de pigmento cian comprende el 20 % de pigmento CI: 15:3 en diacrilato de tripropilenglicol. La formulación completa se expone en la tabla 1:

Tabla 1: Composición de tinta

Ejemplo 1	% en peso
SR 285	15
SR 395	4
CN966H90	12
CN131@	15
CN 386	3,7
AAEMA	23
I-1035	1
I-369	3,5
Darocur-1173	3
TZT	2,5
HQ	0,1
I-184	0,93
Genocure MBF	3
ITX	0,4
Dispersión de pigmento cian	12,5
Total	100,0

La composición de tinta tenía una viscosidad (Haake a 25°C) de 71,6 cPs. Se aplicó la composición a diversos sustratos y se curó usando una lámpara de vapor de mercurio de Hanovia, y se sometió a medición del porcentaje de curado, elongación, adhesión cuadrícula y propiedades de frotamiento con MEK, cuyos resultados se exponen en las tablas 2 y 3:

Tabla 2: % de curado y elongación

Pruebas	Condiciones	Resultados
% de curado a 700 mJ/cm ² (pico de acrilato de 1410 cm ⁻¹), PET, lámpara H	Parte superior	36,8 %
	Parte inferior	CD
% de curado a 1000 mJ/cm ² (pico de acrilato de 1410 cm ⁻¹), PET, lámpara H	Parte superior	98,4 %
	Parte inferior	CD
% de curado a 1500 mJ/cm ² (pico de acrilato de 1410 cm ⁻¹), PET, lámpara H	Parte superior	100 %
	Parte inferior	CD
% de elongación sobre vinilo	Lámpara H, a 1000 mJ/cm ²	255 %
% de elongación sobre vinilo	Lámpara H, a 1500 mJ/cm ²	262 %
% de elongación sobre PC	Lámpara H, a 1000 mJ/cm ²	89 %
% de elongación sobre PC	Lámpara H, a 1500 mJ/cm ²	91 %

CD = no puede determinarse, ya que la cinta 610 no pudo eliminar la tinta del sustrato de PET

5 Tabla 3: Adhesión y MEK

Propiedades de composiciones curadas			
Sustratos	Dosis bajo lámpara H de Hanovia	Pruebas	Resultados
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	1000 mJ/cm ²	Frotamientos con MEK	0
		Adhesión cuadrangular	5B
	1500 mJ/cm ²	Frotamientos con MEK	1
		Adhesión cuadrangular	5B
Vinilo	1000 mJ/cm ²	Frotamientos con MEK	0
		Adhesión cuadrangular	5B
	1500 mJ/cm ²	Frotamientos con MEK	0
		Adhesión cuadrangular	5B
Policarbonato (PC)	1000 mJ/cm ²	Frotamientos con MEK	0
		Adhesión cuadrangular	5B
	1500 mJ/cm ²	Frotamientos con MEK	0
		Adhesión cuadrangular	5B
Vidrio	1000 mJ/cm ²	Frotamientos con MEK	1
		Adhesión cuadrangular	5B
	1500 mJ/cm ²	Frotamientos con MEK	1
		Adhesión cuadrangular	4B

Las composiciones de tinta curada presentaban una viscosidad para chorro de tinta y suficiente curado así como buena elongación y adhesión.

10

Ejemplo 2

Este ejemplo 2 demuestra composiciones de tinta cian que contienen oligómeros (CN966H90, CN-131 y CN-3100) y monómero monofuncional (SR 285 y SR 395), sin un agente de transferencia de cadena. Los oligómeros actúan como plantilla para proporcionar alta elongación. La dispersión de pigmento cian comprende el 20 % de pigmento CI: 15:3 en diacrilato de tripropilenglicol. Las formulaciones completas se exponen en la tabla 4:

15

Tabla 4: Composición de tinta

Componente	2A	2B
SR 285	26	26
SR 395	14	14
CN966H90	12	12
CN 131	15	
CN 3100		15
CN 386	3,5	3,5
I-1035	1	1
I-369	3,5	3,5
Darocur 1173	3	3
TZT	2,5	2,5
HQ	0,1	0,1
I-184	1	1
Genocure MBF	3	3
ITX	0,4	0,4

Dispersión de pigmento cian	15	15
Total	100,0	100,0

Las composiciones de tinta 2A y 2B presentaban viscosidades (Haake a 25 °C) de 52,0 y 54,3 cPs, respectivamente. Se aplicaron las composiciones a diversos sustratos, se curaron usando una lámpara de vapor de mercurio de Hanovia y se sometieron a medición de la elongación, adhesión cuadrangular y propiedades de frotamiento con MEK, cuyos resultados se exponen en las tablas 5 y 6:

Tabla 5: % de elongación

Pruebas	Condiciones	2A	2B
Elongación sobre vinilo curado	lámpara H, a 1000 mJ/cm ²	246 %	151 %
Elongación sobre vinilo curado	lámpara H, a 1500 mJ/cm ²	254 %	153 %

Tabla 6: Adhesión y MEK

Condiciones		2A	2B
Sustratos	Dosis bajo lámpara H de Hanovia	Adhesión y frotamientos con MEK Valores	Adhesión y frotamientos con MEK Valores
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	1000 mJ/cm ²	Frotamientos con MEK 0	Frotamientos con MEK 1
		Adhesión cuadrangular 5B	Adhesión cuadrangular 5B
Vidrio	1000 mJ/cm ²	Frotamientos con MEK 1	Frotamientos con MEK 1
		Adhesión cuadrangular 1B	Adhesión cuadrangular 1B
Aluminio	1000 mJ/cm ²	Frotamientos con MEK 0	Frotamientos con MEK 0
		Adhesión cuadrangular 4B	Adhesión cuadrangular 2B

Estas composiciones presentaban una viscosidad para chorro de tinta y, tras el curado, buena elongación y adhesión sin ninguna pegajosidad de superficie.

Ejemplo 3 (ejemplo de referencia)

Este ejemplo 3 demuestra composiciones de tinta cian que contienen oligómero (CN966H90), oligómero polifuncional (hexaacrilato de silicona, EB 1360 de Cytec Surface Specialties) y monómero monofuncional (CD 420 y, de la dispersión de pigmento, SR 256). El oligómero actúa como plantilla para proporcionar alta elongación. El componente de silicona ayudó a la migración de superficie y evitó problemas de curado de superficie. Tego Rad 2200 también actuó como agente de deslizamiento de superficie para ayudar a controlar la humectación y reducir el coeficiente de fricción. La dispersión de pigmento cian comprendía el 20 % de pigmento CI: 15:3 en SR 256. Las formulaciones completas se exponen en la tabla 7:

Tabla 7: Composiciones de tinta

Componente	3A *	3B *	3C *	3D *
CN966H90	10,00	8,00	6,00	4,00
CD 420	49,60	49,60	49,60	49,60
EB 1360	6,00	8,00	10,00	12,00
CN386	3,4	3,4	3,4	3,4
I-819	1,7	1,7	1,7	1,7
TPO-L	3,5	3,5	3,5	3,5
Genocure MBF	3	3	3	3
Darocur 1173	0,8	0,8	0,8	0,8
Irgacure 369	2,5	2,5	2,5	2,5
TTX	1	1	1	1
V-Cap	1,50	1,50	1,50	1,50
Tego Rad 2200	4,00	4,00	4,00	4,00
Dispersión de pigmento cian	13,00	13,00	13,00	13,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

*Ejemplos de referencia

Las composiciones de tinta 3A-3D presentaban bajas viscosidades (Haake a 25 °C) tal como se expone en la tabla 8. Se aplicaron las composiciones a diversos sustratos, se curaron usando una lámpara de vapor de mercurio de Hanovia, y se sometieron a medición de la elongación, adhesión cuadrícula y propiedades de frotamiento con MEK tal como se expone en la tabla 8:

Tabla 8: Propiedades

Pruebas		3A*	3B*	3C*	3D*
Viscosidad a 25 °C	(cps)	39,4	34,6	30,4	28,2
Hanovia, bombilla H 700 mJ/cm ²					
Curado inicial (es decir, ¿las películas son pegajosas?)		Curada pero algo pegajosa a lo largo del tiempo	Curada pero algo pegajosa a lo largo del tiempo	Curada pero algo pegajosa a lo largo del tiempo	Curada pero algo pegajosa a lo largo del tiempo
Elongación	(%)	220	219	232	222
Observación tras elongación al 200 %		Sin agrietamiento	Sin agrietamiento	Sin agrietamiento	Sin agrietamiento
Adhesión cuadrícula sobre vinilo		5B	5B	5B	5B
Adhesión cuadrícula sobre PC		5B			
Adhesión cuadrícula sobre PET		5B			
Adhesión cuadrícula sobre aluminio		5B			
Adhesión cuadrícula sobre acero inoxidable		5B			
Frotamientos con MEK sobre vinilo		2			
Frotamientos con MEK sobre PC		0			
Frotamientos con MEK sobre PET		0			
Frotamientos con MEK sobre aluminio		0			
Frotamientos con MEK sobre acero inoxidable		0			
% de curado de parte superior mediante FTIR, pico de 1410 cm ⁻¹ (sustrato de PET)		100 %			
% de curado de parte inferior mediante FTIR, pico de 1410 cm ⁻¹ (sustrato de PET)		CD			

CD - no puede determinarse debido a una buena adhesión al sustrato de PET

* Ejemplos de referencia

Las composiciones 3A-3D presentaban un % de elongación de >200 % sobre vinilo. Las tintas curadas también mostraban una buena adhesión cuadrícula sobre sustratos de vinilo. Por tanto, estas tintas deben proporcionar también una excelente adhesión a todos los sustratos incluyendo acero inoxidable, aluminio y vidrio, tal como se muestra mediante la composición 3A en la tabla 8. Aunque no se pretende restringirse a la teoría, se cree que la adhesión al sustrato se debe al fenómeno de adhesión física que resulta de un bajo encogimiento.

Ejemplo 4

Este ejemplo 4 demuestra composiciones de tinta cian que contienen oligómeros (CN966H90 y CN3100) y monómero monofuncional (CD 420). Los oligómeros actúan como plantilla para proporcionar alta elongación. Gelest SMS-042 es un mercapto-siloxano que mejora el curado de superficie y actúa como agente de transferencia de

cadena. También se incluyó Tego Rad 2200 y actuó como agente de deslizamiento de superficie para ayudar a controlar la humectación y reducir el coeficiente de fricción. La dispersión de pigmento cian comprendía el 20 % de pigmento CI: 15:3 en diacrilato de tripropilenglicol. Las formulaciones completas se exponen en la tabla 9:

5 Tabla 9: Composiciones de tinta

Componente	4A*	4B	4C	4D	4E	4F*	4G*
CD 420	35,6	39,6	37,6	35,6	33,6	31,6	29,6
CN966H90	14	8	8	8	8	8	8
CN3100	13	15	17	19	21	23	25
CN 386	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
I-369	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Darocur 1173	3	3	3	3	3	3	3
Irgacure 184	1	1	1	1	1	1	1
Gelest SMS-042	3	3	3	3	3	3	3
Genocure LBP	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Genocure MBF	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
ITX	1	1	1	1	1	1	1
Tego Rad 2200	2	2	2	2	2	2	2
V-cap	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Dispersión de pigmento cian	15	15	15	15	15	15	15
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

* Ejemplos de referencia

- 10 Las composiciones de tinta 4A-4G tenían viscosidades (Haake a 25 °C) tal como se expone en la tabla 10. Se aplicaron las composiciones a sustrato de vinilo, se curaron usando una lámpara de vapor de mercurio de Hanovia y se sometieron a medición de la elongación, cuyos resultados se exponen en la tabla 10:

15 Tabla 10: Viscosidad y elongación

Pruebas	4A*	4B	4C	4D	4E	4F*	4G*
Viscosidad	94,65	46,98	52,99	57,84	64,17	71,66	81,31
% de elongación sobre vinilo, película curada a 700 mJ/cm ²	159	164	156	161	151	158	161

* Ejemplos de referencia

- 20 Estas composiciones presentaban viscosidades para chorro y, tras el curado, buena elongación sin ninguna pegajosidad de superficie.

Ejemplo 5

- 25 Este ejemplo 5 demuestra una composición de tinta cian que contiene oligómeros (CN966H90 y CN3100) y monómero monofuncional (CD 420). Los oligómeros actúan como plantilla para proporcionar alta elongación. La dispersión de pigmento cian comprende el 20 % de pigmento CI: 15:3 en diacrilato de tripropilenglicol. La formulación completa se expone en la tabla 11:

30 Tabla 11: Composiciones de tinta

Componente	% en peso
CN966H90	8,00
CD420	46,60
CN3100	13,00
CN386	3,40
Genocure MBF	1,50
Genocure LBP	2,50
Darocure 1173	3,00
Irgacure 369	3,50
Irgacure 184	1,00
ITX	1,00
V-Cap	1,50
Dispersión de pigmento cian	15,0

Total	100,00
-------	--------

La composición de tinta de este ejemplo presentaba baja viscosidad y buen curado a 700 mJ/cm² bajo la lámpara de vapor de mercurio de Hanovia. Las propiedades de la composición y la tinta curada se exponen en la tabla 12. La composición curada presentaba buena elongación de hasta el 190 % así como alto brillo y buena adhesión cuadrricular sobre el sustrato de vinilo.

Tabla 12: Propiedades

Propiedades	Ejemplo 5
Viscosidad a 25 °C	30
Brillo	95,10
Curado inicial (bombilla H, 700 mJ/cm ²)	Curada
Adhesión cuadrricular sobre vinilo	3B
Frotamientos con MEK	0
% de elongación sobre vinilo	190

Ejemplo 6

Este ejemplo 6 demuestra composiciones de tinta cian que contienen oligómero (CN966H90 y CN3100) y monómero monofuncional (CD 420). Los oligómeros actúan como plantilla para proporcionar alta elongación. Gelest SMS-042 es un agente de transferencia de cadena de mercapto-siloxano que mejora el curado de superficie. También se incluyó Tego Rad 2200 y actúa como agente de deslizamiento de superficie para ayudar a controlar la humectación y reducir el coeficiente de fricción. La dispersión de pigmento cian comprendía el 20 % de pigmento CI: 15:3 en diacrilato de tripropilenglicol. Las formulaciones completas se exponen en la tabla 13:

Tabla 13: Composiciones de tinta

Componente	6A	6B	6C	6D
CN966H90	8,00	9,00	10,00	8,00
Gelest SMS-042	2,00	2,00	2,00	2,00
CD420	44,60	43,60	42,60	44,10
CN3100	13,00	13,00	13,00	13,00
Tego Rad 2200				0,50
CN386	3,40	3,40	3,40	3,40
Genocure MBF	1,50	1,50	1,50	1,50
Genocure LBP	2,50	2,50	2,50	2,50
Darocur 1173	3,00	3,00	3,00	3,00
Irgacure 369	3,50	3,50	3,50	3,50
Irgacure 184	1,00	1,00	1,00	1,00
ITX	1,00	1,00	1,00	1,00
V-Cap	1,50	1,50	1,50	1,50
Dispersión de pigmento cian	15,00	15,00	15,00	15,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Las propiedades de las composiciones de tinta y las tintas curadas se describen en la tabla 14. Las tintas presentaban buen curado a 700 mJ/cm² bajo la lámpara de vapor de mercurio de Hanovia y, tras el curado, presentaban buena elongación de >200 % sobre el sustrato de vinilo.

Tabla 14: propiedades

Propiedades	6A	6B	6C	6D
Viscosidad a 25 °C (cps)	35	40	48	36
Curado inicial, bombilla H 700 mJ/cm ²	Curada	Curada	Curada	Curada
Adhesión cuadrricular	5B	5B	5B	5B
Frotamientos con MEK	2	2	2	2
% de elongación	217	216	201	220

Ejemplo 7

Este ejemplo 7 demuestra una composición de tinta negra que contiene oligómeros (CN966H90 y opcionalmente CN3100) y monómero monofuncional (CD 420). Los oligómeros actúan como plantilla para proporcionar alta elongación. Tego Rad 2200 actúa como agente de deslizamiento de superficie para ayudar a controlar la

humectación y reducir el coeficiente de fricción. La dispersión de pigmento negro comprendía el 20 % de pigmento de negro de carbono CI: 7 en diacrilato de tripropilenglicol. Las formulaciones completas se exponen en la tabla 15:

Tabla 15: Composiciones de tinta

Componente	7A	7B	7C	7D*	7E*	7F
CN966H90	13,00	11,00	13,00	10,00	10,00	10,00
CD 420	48,40	48,40	48,40	59,40	57,40	48,40
CN3100	8,00	8,00	6,00			9,00
CN386	3,40	3,40	3,40	3,40	3,40	3,40
I-819	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
TPO-L	3,50	3,50	3,50	1,50	3,50	3,50
Genocure MBF	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Darocur 1173	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Irgacure 369	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
ITX	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
V-Cap	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Tego-2200	2,00	4,00	4,00	2,00	4,00	4,00
Dispersión de pigmento negro	11,20	11,20	11,20	11,20	11,20	11,20
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

* Ejemplos de referencia

Las propiedades de las composiciones de tinta y las tintas curadas se exponen en la tabla 16. Las tintas curadas presentaban buena elongación y adhesión cuadricular sobre el sustrato de vinilo. Las tintas parecen curarse a 700 mJ/cm² usando la lámpara de vapor de mercurio de Hanovia.

Tabla 16: Propiedades

Propiedades		7A	7B	7C	7D*	7E*	7F
Viscosidad	Haake a 25 °C	49,2	43,6	50,7	22,3	25,0	40,2
Sustraer							
Sustrato		Adhesión					
PET		0B	1B	0B	1B	0B	5B
PC		5B	4B	3B	3B	4B	3B
Vinilo		5B	5B	5B	0B	0B	0B
Aluminio		0B	0B	0B	0B	B	0B
Acero inoxidable		0B	0B	0B	0B	B	0B
Frotamientos con MEK							
PET		2	2	2	2	2	2
PC		3	2	2	3	3	2
Vinilo		3	2	2	2	2	2
Aluminio		2	5	2	2	2	2
Acero inoxidable		2	2	2	2	2	2
% de elongación		237	267	247	230	232	233

* Ejemplos de referencia

Ejemplo 8

Este ejemplo 8 demuestra composiciones de tinta cian que contienen oligómeros (CN966H90 y CN3100) y monómero monofuncional (acrilato de isodecilo y acrilato de tetrahydrofurfurilo, o acrilato de trimetilciclohexano). Los oligómeros actúan como plantilla para proporcionar alta elongación. La dispersión de pigmento cian comprende el 20 % de pigmento CI: 15:3 en SR 256. Las formulaciones completas se exponen en la tabla 17, junto con las propiedades de viscosidad y curado de superficie.

Tabla 17: Composiciones de tinta

Componente	8A	8B
Oligómero de uretano CN966H90	8 %	8 %
Acrilato de isodecilo	22,6 %	---
Acrilato de tetrahydrofurfurilo	24 %	---

Acrilato de trimetilciclohexano	---	46,6 %
Oligómero de uretano CN3100	13 %	13 %
N-vinilo-caprolactama	1,5 %	1,5 %
Amina acrilada CN386	3,4	3,4
Metilbenzoilformiato	1,5 %	1,5 %
Combinación de benzofenona y metilbenzofenona	2,5 %	2,5 %
2-Hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona	3 %	3 %
2-Bencil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolino)fenil]-1-butanona	3,5 %	3,5 %
1-Hidroxiciclohexilfenilcetona	1 %	1 %
Isopropiltioxantona	1 %	1 %
Dispersión cian	15 %	15 %
Propiedad		
Curado de superficie	Pegajoso/húmedo	Libre de pegajosidad
Viscosidad (cPs)	25	30

Ambas composiciones presentaban baja viscosidad mientras que la composición 8B presentaba además curado libre de pegajosidad. Las tintas curadas presentaban una elongación sobre vinilo de >200 % sin agrietamiento visible.

5

Ejemplo 9

Este ejemplo 9 demuestra composiciones de tinta cian formuladas usando acrilatos monofuncionales (CD 420 y acrilato de la dispersión de pigmento cian) junto con varios oligómeros (CN966H90, CN996, CN966J75, CN3100) y varios agentes de deslizamiento acrilados y no acrilados (SMS-042, Tego Rad 2200). La estructura de red resultante la proporcionó SR9035, un triacrilato de trimetiloopropano etoxilado, que actúa como agente de reticulación. Los monómeros de acrilato monofuncionales oscilan normalmente entre el 60 y el 64 % en peso. Las formulaciones completas se exponen en la tabla 18.

15 Tabla 18: Composiciones de tinta

Componente	9A*	9B*	9C*	9D*	9E*	9F	9G	9H*	9I*	9J*	9K*
CN966H90	8,00	6,00	4,00		6,60			4,60		4,6	4,6
CN996				12,60	6,00	9,00		8,00	8,00	8,00	8,00
CN966J75							9,00				
CN3100						6,00	6,00				
CD 420	49,60	49,60	48,60	49,60	49,60	48,40	48,40	49,60	49,70	49,50	49,50
SR 9035	8,00	10,00	12,00	8,00	8,00	6,00	6,00	8,00	8,40	8,00	8,00
Darocure EHA										1,60	1,60
CN386	3,40	3,40	3,40	3,40	3,40	3,40	3,40	3,40	3,40		
Genocure LBP									1,00	1,80	1,80
I-819	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
TPO-L	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
MBF	3,00	3,00	3,00						3,00		
Darocur 1173	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Irgacure 369	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
ITX	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
EB 1360									2		
Gelest SMS-042				1,9	1,9	1,1	1,1	1,9		2,00	
V-Cap	1,50	1,50	1,50	2,00	2,00	1,60	1,60	2,00		2,00	4,00
Tego Rad 2200	4,00	4,00	4,00			2,00	2,00				
Dispersión cian en acrilato de 2(2-etoxi-etoxi)etilo	13,00	13,00	14,00								
Dispersión cian en mono-acrilato de metil éter de tripropilenglicol				13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

* Ejemplos de referencia

Las propiedades de las composiciones de tinta y las tintas curadas se exponen en la tabla 19. La tinta cian 9E presentaba un agrietamiento mínimo con excelente adhesión al sustrato de vinilo. La tinta presentaba una viscosidad de 40 cps. El contenido en monoacrilato en esta tinta era de aproximadamente el 63 %. La tinta también contenía un aditivo de deslizamiento SMS-042, que es un siloxano a base de tiol tal como se describió anteriormente, que también proporcionó excelentes características de curado de superficie.

Tabla 19: Propiedades

Propiedades	9A*	9B*	9C*	9D*	9E*	9F	9G	9H*	9I*	9J*	9K*
Viscosidad a 25 °C	25,8	23,1	20,6	33,1	40,8	34,2	35,4	38,7	25,7	37,8	N/A
% de elongación	233	213	179	173	183	204	242	191	186	194	195
Adhesión sobre vinilo	4B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
Frotamientos con MEK sobre vinilo	11	7	8	0	15	1	1	3	1	2	4
Curado (determinado basándose en la transferencia de tinta sobre el papel)	Algo de transfe-rencia	Algo de transfe-rencia	Algo de transfe-rencia	Sin transfe-rencia	Sin transfe-rencia	Sin transfe-rencia	Sin transfe-rencia	Sin transfe-rencia	Sin transfe-rencia	Sin transfe-rencia	Sin transfe-rencia
Cualquier agrietamiento tras termoformado	N/A	N/A	N/A	algo de agrieta-miento	sin agrieta-miento	agrieta-miento	agrieta-miento ligero	agrieta-miento ligero	agrieta-miento	agrieta-miento	agrieta-miento ligero

* Ejemplos de referencia

Ejemplo 10 (ejemplo de referencia)

Este ejemplo 10 demuestra tintas cian formuladas usando acrilatos monofuncionales junto con una combinación de acrilatos de uretano (CN966H90, CN966) y tensioactivo BYK 377. La estructura de red resultante la proporciona Ebecryl 1360 (EB1360) que es una silicona hexafuncional. Las tintas se formulan con una funcionalidad de monómero de monoacrilato por debajo del 64 % (CD420 y monómero de dispersión cian). Las formulaciones completas se exponen en la tabla 20.

Tabla 20: Composiciones de tinta

Componente	10A*	10B*	10C*	10D*
CN966H90	6,60	4,60	2,60	1,00
CN996	6,00	8,00	10,00	11,60
CD 420	49,60	49,60	49,60	49,60
EB 1360	8,00	8,00	8,00	8,00
Darocure EHA	2,00	2,00	2,00	2,00
I-819	1,70	1,70	1,70	1,70
TPO-L	3,50	3,50	3,50	3,50
Genocure LBP	2,00	2,00	2,00	2,00
Darocur 1173	2,10	2,10	2,10	2,10
Irgacure 369	2,50	2,50	2,50	2,50
ITX	1,00	1,00	1,00	1,00
BYK 377	377	2	2	2
V-Cap	2,00	2,00	2,00	2,00
Dispersión cian en monoacrilato de metil éter de tripropilenglicol	11,00	11,00	11,00	11,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

* Ejemplos de referencia

La tabla 21 proporciona la viscosidad, el % de elongación, la adhesión y los frotamientos con MEK de las

composiciones y demuestra que las tintas cian muestran un excelente % de elongación tan alto como el 247 %. La presencia de hexaacrilato de silicona no solo proporcionó una superficie lisa y libre de pegajosidad sino que también proporcionó la flexibilidad deseada debido a la estructura principal de silicona. Las tintas también contienen un tensioactivo que ayuda a proporcionar características de deslizamiento a la superficie curada.

5

Tabla 21: Propiedades

Resultados	10A*	10B*	10C*	10D*
Viscosidad a 25 °C	55,86	51,28	49,40	45,70
Curado inicial (prueba de pegajosidad por medio de la prueba del pulgar)	Algo de transferencia de tinta	No	No	No
Elongación	228	247	235	235
Observación sobre la elongación al 200 %, sobre portaobjetos	Sin agrietamiento	Sin agrietamiento	Sin agrietamiento	Sin agrietamiento
Adhesión sobre vinilo	5B	5B	5B	5B
Frotamientos con MEK sobre vinilo	2	2	2	2
Comentarios durante la elongación	rotura	rotura	rotura	rotura

* Ejemplos de referencia

10

Ejemplo 11

Este ejemplo 11 demuestra tintas cian formuladas con una combinación de acrilatos monofuncionales (CD420 y monómeros de dispersión cian), oligómeros de acrilato (CN966J75, CN966H90, CN996, Genomer 1122, CN3100), tensioactivo (EB1360, EB350). La flexibilidad de la tinta la proporciona la estructura principal de acrilato de silicona de EB1360 o EB350. Adicionalmente, un plastificante no reactivo, carbonato de propileno, actúa para mejorar adicionalmente la flexibilidad. Las formulaciones completas se exponen en la tabla 22.

15

Tabla 22: Composiciones de tinta

20

Componente	11A*	11B*	11C*	11D	11E	11F	11G*	11H*	11I*	11J*
CN966J73			5,10	5	5	5	5	5	5	7
CN966H90	3,60	3,60								
CN996	8,00	8,00	5,10				5			5
Geromer 1122								5	7	
CN 3100				6	6	6				
CD 420	49,50	49,30	50,00	49,00	49,00	49,00	49,00	49,00	49,00	49,00
EB1360	8,00		8,16	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
EB350		8,00								
Carbonato de propileno	3,00	3,00	2,02	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Doracure EHA	1,60	1,60	2,02	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Genocure LBP	1,80	1,80	2,02	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
I-819	1,70	1,70	1,73	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
TPO-L	3,50	3,50	3,57	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
Darocur I173	0,80	0,80	1,33	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30
Irgacure 369	2,50	2,50	2,55	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
ITX	1,00	1,00	1,02	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
BYK 377	2	2	1,02	1,00	0,50	0,25				
V-Cap	2,00	2,00	1,02	2,00	2,50	2,75	2,00	2,00	2,00	2,00
Dispersión cian en monoacrilato de metil éter de tripropilenglicol	11,00	11,00								
Dispersión cian en acrilato de 2-fenoxietilo			13,28	13,00	13,00	13,00	15,00	15,00	13,00	13,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

* Ejemplos de referencia

La tabla 23 proporciona la viscosidad, el % de elongación, la adhesión y los frotamientos con MEK y demuestra que estas tintas cian, formuladas con acrilato de 2-fenoxietilo, proporcionan un curado libre de pegajosidad. Estas tintas también muestran una elongación tan alta como el 290 % (11C) tal como se determina mediante el instrumento Instron. A un % de elongación tan alto, el sustrato tiende a romperse bruscamente antes de que pueda producirse la separación de la tinta. La presencia de acrilato de silicona, junto con una pequeña cantidad de un plastificante no reactivo, concretamente carbonato de propileno, contribuyen a la alta elongación de la tinta curada. La presencia del plastificante no reactivo también disminuye la viscosidad que es normalmente de entre 23 y 35 cps a 25 °C, y está en el intervalo ideal para conseguir un fluido para chorro. Además, el tensioactivo proporcionó características de deslizamiento. Las tintas curadas, especialmente 11C, mostraban una excelente cobertura de la tinta tras el termoformado sobre un sustrato de PVC con agrietamiento mínimo. La tinta también se adhirió bien a vinilo.

Tabla 23: Propiedades

Propiedades	11A*	11B*	11C*	11D	11E	11F	11G*	11H*	11I*	11J*
Viscosidad a 25 °C	N/A	N/A	35,9	31,5	28,1	31,3	33,4	22,9	22,6	39,1
Curado inicial (prueba del pulgar)	curado sin pegajosidad	algo de pegajosidad	curado sin pegajosidad	curado sin pegajosidad	curado sin pegajosidad	curado sin pegajosidad	curado sin pegajosidad	curado sin pegajosidad	curado sin pegajosidad	curado sin pegajosidad
Elongación	281	277	290	234	230	235	235	270	245	217
Adhesión sobre vinilo	N/A	N/A	5B	OB	OB	1B	5B	5B	5B	5B
Frotamientos con MEK sobre vinilo	N/A	N/A	1	0	0	0	0	0	0	0
Comentarios tras el termoformado	N/A	N/A	sin grietas	sin grietas	sin grietas	algunas grietas	sin grietas	sin grietas	sin grietas	sin grietas

* Ejemplos de referencia

Ejemplo 12

Este ejemplo 12 demuestra composiciones de tinta elongables formuladas usando una versión purificada de CD420 que se sabe que contiene alcohol sin reaccionar. PRO-10180 es una versión purificada de CD420, ambos disponibles de Sartomer, y se usó para demostrar un efecto sobre el curado, la elongación y otras propiedades físicas, de la tinta curada. Estas tintas se formularon con dispersión de pigmento cian de acrilato monofuncional derivado de acrilato de 2-fenoxietilo. El nivel global de monómero de acrilato monofuncional está por debajo de aproximadamente el 64 %. Las formulaciones completas se exponen en la tabla 24.

Tabla 24: Composiciones de tinta

Componente	12A*	12B*	12C*	12D*	12B*	12F*	12G	12H	12I	12J	12K*
CN966H90	6,60	4,60	2,60	1,00							
CN966J75						5,10	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
CN996	6,00	8,00	10,00	11,60	12,00	5,10					
PRO-10180	49,60	49,60	49,60	49,60	49,50	50,00	49,00	49,00	49,00	49,00	49,00
CN 3100							6	6			
CN 131									6	6	
Genomer 1122											6
EB 1360	8,00	8,00	8,00	8,00		8,16	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Carbonato de propileno						2,04	2	3	2	3	3
EB 350					6,00						
Darocure EHA	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,04	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
I-819	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,73	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
TPO-L	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,57	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
Genocure LBP	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,04	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Darocur 1173	2,10	2,10	2,10	2,10	0,80	1,33	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30
Irgacure 369	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,55	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50

ITX	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,02	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
BYK 377	2	2	2	2	4,00	1,02	1,00		0,20		
V-Cap	2,00	2,00	2,00	2,00	4,00	1,02	2	2	2,80	2,00	2,00
Dispersión cian en acrilato de 2-fenoxietilo	11,00	11,00	11,00	11,00	11,00	13,28	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

* Ejemplos de referencia

- 5 Las tintas se curan usando una lámpara de mercurio convencional a una dosis de 700 mJ/cm². Normalmente se realizan pruebas de tinta usando un instrumento K-proofer con una varilla de 12 micrómetros sobre un vinilo plastificado. Se condicionan las pruebas de tinta curadas durante la noche a una humedad relativa del 50 % y se mide el % de elongación por medio del instrumento Instron, hasta que se produce separación de la tinta o desvanecimiento o el vinilo se rompe. Además, usando una varilla 6 Meyer, se realizan pruebas de tinta sobre sustrato de PVC. Estos sustratos que contienen la tinta curada se termoforman entonces a o por encima de la Tg del sustrato. Se produce un fallo si la tinta se agrieta dentro de las hendiduras de la estructura termoformada. La
- 10 tabla 25 proporciona información sobre el % de elongación, la adhesión, los frotamientos con MEK y el curado. Basándose en los resultados mostrados a continuación, las tintas cian formuladas con PRO-10180 y dispersiones a base de acrilato de 2-fenoxietilo proporcionan curado libre de pegajosidad. Estas tintas también muestran un alto % de elongación (tan alto como el 270 %) determinado por medio del instrumento Instron. Incluso a un % de
- 15 elongación tan alto, el sustrato tiende a romperse antes de que pueda producirse la separación de la tinta. Las composiciones 12H y 12I presentan una combinación particularmente buena de propiedades.

Tabla 25: Propiedades

Propiedades	12A*	12B*	12C*	12D*	17E*	12F*	12G	12H	12I	12J	12K*
Curado inicial (es decir, ¿las películas son pegajosas?, prueba del pulgar)	Curadas	Curadas	Curadas	Curadas	Curadas	Curadas	Curadas	Curadas	Curadas	Curadas	Ligera pegajosidad en la superficie
¿Se transfiere la tinta sobre el papel?	Sin transferencia	Sin transferencia	Sin transferencia	Sin transferencia	Sin transferencia	Sin transferencia	Sin transferencia	Sin transferencia	Sin transferencia	Sin transferencia	Algo de transferencia
% de elongación	270	256	248	243	264	271	264	247	260	258	253
Observación sobre la elongación al 200 %, deslizada	Sin separación	Sin separación	Sin separación	Sin separación	Sin separación	Sin separación	Sin separación	Sin separación	Sin separación	Sin separación	Sin separación
Adhesión sobre vinilo	5B	5B	5B	5B	5B	1B	2B	5B	5B	5B	5B
Frotamientos con MEK sobre vinilo	2	9	2	1	3	5	1	2	3	2	0
Comentarios durante la elongación	El sustrato se rompió	El sustrato se rompió	El sustrato se rompió	El sustrato se rompió	El sustrato se rompió	El sustrato se rompió	El sustrato se rompió	El sustrato se rompió	El sustrato se rompió	El sustrato se rompió	El sustrato se rompió
Comentarios tras el termoformado	Grietas de tinta, ligero desvanecimiento	Grietas de tinta, ligero desvanecimiento	Grietas de tinta, ligero desvanecimiento	Grietas de tinta, ligero desvanecimiento	Grietas de tinta, ligero desvanecimiento	Grietas de tinta, ligero desvanecimiento	Grietas de tinta, ligero desvanecimiento	Grietas de tinta, ligerísimas	Grietas mínimas	Grietas mínimas	Sin grietas, superficie pegajosa, algo de desvanecimiento de tinta

* Ejemplos de referencia

Ejemplo 13

Este ejemplo 13 demuestra composiciones de tinta que incluyen plastificantes reactivos, tales como Neodene 16, que contribuyen durante el proceso de termoformado a proporcionar una excelente cobertura de la tinta sobre una estructura formada. Se emplean combinaciones de monómeros de acrilato monofuncional (CD420, SR506, SR339, CD27, Laromer TBCH, SR614, Genomer 1122, SR489D, CD277, CD585) para reducir la pegajosidad de superficie. Las formulaciones completas se exponen en la tabla 26.

Tabla 26: Composiciones de tinta

Componente	13A	13B	13C	13D	13E	13F	13G	13H	13I
CN966J75	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
CN131	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00
CD420	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00
Darocur EHA	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
MBF	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30
Genocure LBP	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Irgacure 819	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
Irgacure 369	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
TPO-L	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
ITX	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Neodene 16	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
SR506	20,00								
SR339		20,00							
CD278			20,00						
Laromer TBCH				20,00					
SR614					20,00				
Genomer 1122						20,00			
SR489D							20,00		
CD277								20,00	
CD585									20,00
V-Cap	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Dispersión en 2-PEA	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

La tabla 27 proporciona propiedades de las tintas curadas. Las mezclas de monómeros monofuncionales de CD 420 y SR506 (acrilato de isoboronilo) o Laromer TBCH (acrilato de 4-terc-butilciclohexilo) muestran características de superficie particularmente buenas. También tras el termoformado, las tintas presentan una excelente cobertura sobre una estructura formada sin agrietamiento o desvanecimiento significativo de la tinta. Las viscosidades de la mayoría de estas tintas se encuentran en la treintena baja de cPs y las tintas también presentan una excelente adhesión sobre un sustrato de vinilo.

Tabla 27: Propiedades

Propiedades	13A	13B	13C	13D	13E	13F	13G	13H	13I
Viscosidad (cps) 25 °C	32,63	34,42	24,74	33,15	55,56	43,96	25,90	27,58	30,96
Comentarios tras el termoformado	sin grietas	pequeñas grietas	pequeñas grietas	sin grietas	pequeñas grietas	pequeñas grietas	N/A	N/A	N/A
Notas del curado inicial	Curada	Curada	Pegajosa	Curada	Curada	Curada	Pegajosa	Pegajosa	Pegajosa
Adhesión cuadrangular	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
Frotamientos dobles con MEK	0	0	0	0	0	0	0	0	0

% de elongación	236,7	231,1	N/A	228,8	221,2	233,2	N/A	N/A	N/A
-----------------	-------	-------	-----	-------	-------	-------	-----	-----	-----

Ejemplo 14

Este ejemplo 14 demuestra tintas cian basadas en un oligómero de poliéster (R-Gen RD-276) y un oligómero de baja viscosidad hidroxifuncional (CN 131). Las formulaciones contienen plastificantes no reactivos así como reactivos. La dispersión de pigmento cian se basa en monómero de acrilato de 2-fenoxietilo. Las formulaciones completas se exponen en la tabla 28.

Tabla 28: Composiciones de tinta

Componente	14A	14B	14C	14D*	14E
CD420	48,00	48,00	48,00	48,00	48,00
Darocur EHA	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
MBF	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30
Genocure LBP	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Irgacure 819	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
Irgacure 369	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
TPO-L	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
ITX	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Neodene 16	2,00	2,00	2,00	2,00	
Carbonato de propileno					2,00
CN131	13,00	9,00	5,00		13,00
R-Gen RD-276	8,00	12,00	16,00	21,00	8,00
V-Cap	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Dispersión cian en acrilato de 2-fenoxietilo	13,00	13,00	13,00	13,00	13,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

* Ejemplo de referencia

La tabla 29 proporciona las propiedades de las tintas curadas. Las tintas derivadas del oligómero de poliéster proporcionan formulaciones de tinta de baja viscosidad de entre 18 y 25 cPs. Las tintas curadas termoformadas sobre PVC muestran una excelente cobertura de la tinta sobre la estructura sin agrietamiento. La superficie de la tinta no muestra agrietamiento y el % elongación sobre el vinilo plastificado es de entre el 230 y el 265 %. Los sustratos que contienen la tinta curada se rompen antes de que se produzca la separación de la tinta.

Tabla 29: Propiedades

Propiedades	14A	14B	14C	14D*	14E
Viscosidad (cps) a 25 °C	19,00	20,26	21,1	25,26	18,20
Comentarios tras el termoformado	Sin grietas	grietas mínimas	grietas mínimas	grietas mínimas	N/A
Curado inicial	Curado sin pegajosidad	Curado sin pegajosidad	Curado sin pegajosidad	Curado sin pegajosidad	Curado sin pegajosidad
Adhesión cuadrangular	0B	0B	0B	0B	0B
Frotamientos dobles con MEK	0	0	0	0	0
% de elongación	255,6	245,8	237,6	239,0	264,1

* Ejemplo de referencia

Ejemplo 15

Este ejemplo 15 demuestra composiciones de tinta basadas en una mezcla de monómeros monofuncionales junto con vinilamida de reacción rápida como en los ejemplos 15A, 15C, 15E y 15O. Estas composiciones también contienen un plastificante reactivo de baja viscosidad así como un oligómero de monoacrilato de baja viscosidad, CN 131, o una versión purificada del mismo, CN 131B, ambas versiones disponibles comercialmente de Sartomer. Los ejemplos 15B, 15D, 15F y 15H son fórmulas optimizadas, sin vinilamida o plastificante reactivo. Ambos tipos de

estos conjuntos de tinta se basan en dispersiones derivadas del monómero monofuncional. Las formulaciones completas se exponen en la tabla 30.

Tabla 30: Composiciones de tinta

	15A	15B	15C	15D	15E	15F	15G	15H
Materia prima	Cian-1	Cian-2	Magenta-1	Magenta-2	Amarillo-1	Amarillo-2	Negro-1	Negro-2
CN966J75	4,000	2,000	4,000	2,000	4,000	2,000	4,000	2,000
CD420	28,000	2,000	28,000	2,000	28,000	2,000	28,000	2,000
SR506	20,000	50,000	20,000	50,000	20,000	50,000	20,000	50,000
CN131	13,000		13,000		13,000		13,000	
CN131B		15,000		15,000		15,000		15,000
EB1360	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Neodene 16	2,000		2,000		2,000		2,000	
Genocure EHA	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Genocure MBF	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300
Irgacure 819	1,700	1,700	1,700	1,700	1,700	1,700	1,700	1,700
TPO-L	3,500	3,500	3,500	3,500	3,500	3,500	3,500	3,500
Genocure LBP	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Irgacure 369	2,500		2,500		2,500		2,500	
Irgacure 379		2,500		2,500		2,500		2,500
ITX	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
V-cap	2,000		2,000		2,000		2,000	
Dispersión cian, el 20 % en 2-PEA	13,000	13,000						
Dispersión magenta, el 17-20 % en 2-PEA			13,000	13,000				
Dispersión amarilla, el 20 % en 2-PEA					13,000	13,000		
Dispersión negra, el 20 % en 2-PEA							13,000	13,000
Total	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

La tabla 31 proporciona propiedades de las tintas líquidas y curadas. Todas las tintas presentaban viscosidades por debajo de 30 cps a 25 °C. La tinta curada, sobre vinilo flexible, se alargaba hasta más del 200 %, cuando se produjo el fallo del sustrato antes del fallo de la tinta. Las tintas curadas, termoformadas sobre PVC, mostraban una excelente cobertura de la tinta sin agrietamiento. Las tintas se curaron usando una lámpara de vapor de mercurio convencional a 700 mJ/cm², y presentaban una superficie libre de pegajosidad.

Tabla 31: Propiedades

Propiedades	15A Cian-1	15B Cian-2	15C Magenta-1	15D Magenta-2	15E Amarillo-1	15F Amarillo-2	15G Negro-1	15H Negro-2
Viscosidad a 25 °C	28,0	29,3	22,8	28,9	23,3	27,6	25,9	28,3
Curado inicial (es decir, ¿son las películas pegajosas?, prueba del	Curada	Curada	Curada	Curada	Curada	Curada	Curada	Curada

pulgar), 700 mJ/cm ² . H, bombilla de vapor de Hg								
% de elongación a temperatura ambiente	237	262	217	231	220	218	251	262
Adhesión sobre vinilo	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
Frotamientos con MEK sobre vinilo	0	0	0	0	0	0	0	0
Adhesión sobre PVC	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
Frotamientos con MEK sobre PVC	0	0	0	0	0	0	0	0
Adhesión sobre PET	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
Frotamientos con MEK sobre PET	0	0	0	0	0	0	0	0
Adhesión sobre PC	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
Frotamientos con MEK sobre PC	0	0	0	0	0	0	0	0
Comentarios tras el termoformado	Sin agrieta- miento	Sin agrieta- miento	Sin agrieta- miento	Sin agrieta- miento	Sin agrieta- miento	Sin agrieta- miento	Sin agrieta- miento	Sin agrieta- miento
% de curado de parte superior mediante FTIR sobre PET a 700 mJ/cm ² , varilla n.º 6 Meyer, bombilla de vapor de Hg	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico
% de curado de parte inferior mediante FTIR sobre PET a 700 mJ/cm ² , varilla n.º 6 Meyer, bombilla de vapor de Hg	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico
Tensión superficial dinámica (mN/m) a 1000 ms	25,7	25,7	25,4	25,4	26,1	25,5	26,1	25,2

Ejemplo 16

Este ejemplo 16 demuestra composiciones de tinta basadas en una mezcla de monómeros monofuncionales junto con vinilamida de reacción rápida. Los ejemplos 16A, 16C, 16E y 16G contienen la versión purificada del oligómero de baja viscosidad CN 131B. Las fórmulas 16B, 16D, 16F, 16H y 16I derivan del oligómero de baja viscosidad CN 3100. Estas composiciones presentan curado a baja dosis, normalmente a 100 mJ/cm², bajo una lámpara de vapor de mercurio convencional. La presencia de CN 386 proporciona un excelente curado de superficie a baja dosis. Las tintas basadas en 16I también proporcionan un excelente curado de superficie a 100 mJ/cm². Las formulaciones completas se exponen en la tabla 32.

Tabla 32: Composiciones de tinta

Materia prima	16A Cian-3	16B Cian-4	16C Magenta-3	16D Magenta-4	16E Amarillo-3	16F Amarillo-4	16G Negro-3	16H Negro-4	16I Negro-5
CN966J75	2,750	2,200	2,750	2,200	2,750	2,200	2,750	2,400	2,000
SR506	39,500	39,500	39,500	39,500	39,500	39,500	39,500	39,500	41,000
V-Pyrol	11,000	11,000	11,000	11,000	11,000	11,000	11,000	11,000	11,000
CN131 B	18,500		18,500		18,500		18,500		
CN3100		18,200		18,200		18,200		19,050	19,450
EB1360	0,750	0,750	0,750	0,750	0,750	0,750	0,750	0,750	0,750
CN386	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	
Irgacure 819	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500		
Irganox 1035		0,500		0,500		0,500		0,500	0,500
G-01402		0,350		0,350		0,350			
MEHQ								0,150	0,150
D1173									2,500
TPO-L	3,500	3,500	3,500	3,500	3,500	3,500	3,500		
Darocure TPO								1,500	1,500
Genocure LBP	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000		
Irgacure 379	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	6,150	6,150
ITX	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	2,000	2,000
Dispersión cian, el 20 % en 2-PEA	13,000	13,000							
Dispersión magenta, el 17-20 % en 2-PEA			13,000	13,000					
Dispersión amarilla, el 20 % en 2-PEA					13,000	13,000			
Dispersión negra, el 20 % en 2-PEA							13,000	13,000	13,000
Total	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

La tabla 33 proporciona las propiedades de las tintas líquidas y curadas. Todas las tintas presentaban viscosidades por debajo de 30 cps a 25 °C. La tinta curada, sobre vinilo flexible, se alargaba hasta más del 200 %, cuando se produjo el fallo del sustrato antes del fallo de la tinta. Se estiraron las composiciones 16B, 16D, 16F, 16H y 16I a 50 °C. Las tintas curadas a 50 °C se alargaban más de o aproximadamente el 300 %, tras lo cual tuvo que interrumpirse la prueba de elongación. Las tintas curadas termoformadas sobre el PVC muestran una excelente cobertura de la tinta sobre el sustrato sin agrietamiento. Las tintas se curaron usando una lámpara de vapor de mercurio convencional a 100 mJ/cm², y presentaban una superficie libre de pegajosidad.

Tabla 33: Propiedades

Propiedades	16A Cian-3	16B Cian-4	16C Magenta-3	16D Magenta-4	16E Amarillo-3	16F Amarillo-4	16G Negro-3	16H Negro-4	16I Negro-5
Viscosidad a 25 °C	27,3	29,8	25,5	26,0	26,2	25,3	25,9	27,8	27,1
Curado inicial (es decir, ¿son las películas pegajosas?, prueba del pulgar), 700 mJ/cm ² , H, bombilla de vapor de Hg	Curada	Curada	Curada	Curada	Curada	Curada	Curada	Curada	Curada
% de elongación a temperatura ambiente	209		209		270		238		
% de elongación a 50 °C		364		354		378		292	393
Adhesión sobre vinilo	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
Frotamientos con MEK sobre vinilo	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Adhesión sobre PVC	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
Frotamientos con MEK sobre PVC	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Adhesión sobre PET	5B	5B	5B	5B	5B	5B	4B	5B	5B
Frotamientos con MEK sobre PET	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Adhesión sobre PC	5B	0B	5B	5B	5B	5B	0B	0B	0B
Frotamientos con MEK sobre PC	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Comentarios tras el termoformado	Sin agrietamiento	Sin agrietamiento	Sin agrietamiento	Sin agrietamiento	Sin agrietamiento	Sin agrietamiento	Sin agrietamiento	Sin agrietamiento	Sin agrietamiento
% de curado de parte superior mediante FTIR sobre PET a 100 mJ/cm ² , varilla n.º 6 Meyer, bombilla de vapor de Hg	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	99,5 %
% de curado de parte inferior mediante FTIR sobre PET a 100 mJ/cm ² , varilla n.º 6 Meyer, bombilla de vapor de Hg	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico	Sin pico
Tensión superficial dinámica (mN/m) a 1000 ms	26,3		26,5		26,3		26,0	25,2	

Ejemplo 17

Este ejemplo 17 demuestra composiciones de tinta blanca basadas en una mezcla de monómeros monofuncionales y vinilamida. El ejemplo 17A contiene un oligómero de baja viscosidad purificado CN 131B mientras que el ejemplo 17B contiene CN 3100. En ambos ejemplos, se usaron CN 386, un sinergista de amina, junto con fotoiniciador LBP, para proporcionar un excelente curado de superficie. Ambos tipos de tintas se basan en las dispersiones derivadas del monómero monofuncional. Las formulaciones completas se exponen en la tabla 34.

Tabla 34: Composiciones de tinta

Materia prima	17A Blanco-1	17b Blanco-2
CN966J75	2,000	2,000
SR506	32,250	29,150
CD 420	1,500	
V-Pyrol	10,000	11,000
CN 131B	8,000	
CN3100		14,000
EB1360	4,000	1,000
CN 386	6,000	6,000
Irgacure 819	2,000	2,000
Irganox 1035		0,500
MEHQ		0,150
TPO-L	1,750	1,700
Genocure LBP	1,500	1,500
Chivacure BMS	1,000	1,000
Dispersión blanca, el 50 % en 2-PEA	30,000	30,000
Total	100,000	100,000

La tabla 35 proporciona las propiedades de las tintas líquidas y curadas. Ambas tintas proporcionan viscosidades por debajo de 25 cps a 25 °C. La tinta curada sobre vinilo flexible se alargaba hasta más del 200 %, cuando se produjo el fallo del sustrato antes del fallo de la tinta. Las tintas curadas se termoformaron sobre el PVC y mostraban una excelente cobertura de tinta blanca sin agrietamiento. Las tintas curadas usando una lámpara de vapor de mercurio convencional a 700 mJ/cm² presentaban una superficie libre de pegajosidad.

Tabla 35: Propiedades

Propiedades	17A Blanco-1	17b Blanco-2
Viscosidad a 25 °C	23,6	21,3
Curado inicial, 700 mJ/cm ² , H, bombilla de vapor de Hg (es decir, ¿son las películas pegajosas?, prueba del pulggar)	Curada	Curada
% de elongación	240	265
Adhesión sobre vinilo	5B	5B
Frotamientos con MEK sobre vinilo	0	0
Adhesión sobre PVC	5B	5B
Frotamientos con MEK sobre PVC	0	0
Adhesión sobre PET	5B	5B
Frotamientos con MEK sobre PET	0	0
Adhesión sobre PC	2B	5B
Frotamientos con MEK sobre PC	0	0
Comentarios tras el termoformado	Sin agrietamiento	Sin agrietamiento
% de curado de parte superior mediante FTIR sobre PET a 200 mJ/cm ² , varilla n.º 6	Sin pico	Sin pico

Meyer, bombilla de vapor de Hg		
% de curado de parte inferior mediante FTIR sobre PET a 200 mJ/cm ² , varilla n.º 6 Meyer, bombilla de vapor de Hg	Sin pico	Sin pico
Tensión superficial dinámica (mN/m) a 1000 ms	23,9	25,3

Ejemplo comparativo 18

Este ejemplo 18 demuestra composiciones preparadas según el documento US 2006/0275588. Se prepararon disoluciones acrílicas añadiendo resina MB-2594 o MB-2823, ambas disponibles comercialmente de Dianal America, Inc., a una mezcla de SR 339, que contenía V-cap o V-Pyrol, y estabilizador tal como First Cure ST-1, disponible comercialmente de Albermarle Corporation. G-01402 es similar en composición a G-16, ambos disponibles comercialmente de Rahn. El ejemplo comparativo 18A tardó más de 20 horas, y los ejemplos comparativos 18B y 18C tardaron aproximadamente 4 horas, en un horno a 45 °C en obtener una disolución homogénea. De manera similar, se preparó una disolución de iniciador homogénea disolviendo varios fotoiniciadores en el monómero SR 506, tras calentar en un horno a 45 °C durante una hora. Se añadieron el 40 % de la disolución acrílica y el 35 % de la disolución de iniciador a una mezcla de CN 131, Ebceryl 381 y dispersión negra. Se obtuvo la tinta tras agitar durante 15 minutos a temperatura ambiente.

Tabla 36: Composiciones de tinta comparativas

Tipo	Materia prima	Proveedor	Comp. 18A	Comp. 18B	Comp. 18C
Disolución acrílica	SR 339	Sartomer	17,4	16,8	16,6
	V-CAP	ISP	15	14,8	
	V-pyrol	BASF			14,8
	Inhibidor de la polimerización First Cure ST-1	Albermale	0,6	0,4	
	G-01402	Rahn			0,6
	MB-2594	Dianal		8	
	MB-2823	Dianal	7		8
Disolución de iniciador	SR 506	Sartomer	21,96	21,96	21,96
	Inhibidor de la polimerización First Cure ST-1	Albermale	0,24	0,24	0,24
	ITX	Ciba	3	3	3
	I-369	Ciba	2,1	2,1	2,1
	Bencildimetilcetal	Ciba	3,5	3,5	3,5
	4(Dimetilamino)-benzoato de etilo	Ciba	4,2	4,2	4,2
	CN 131	Sartomer	10	10	10
	Dispersión negra RJA en 2-PEA D3010K	RJA	14	14	14
	Ebceryl 381	Cytec	1	1	1
	Total		100,00	100,00	100,00

Las propiedades de las tintas líquidas y curadas se proporcionan en la tabla 37 a continuación. Solo el ejemplo 18B proporcionó una viscosidad de 32,8 cps a 25 °C cuando se midió con un reómetro Haake. Se humedecieron las tintas a 100 mJ/cm² cuando se curaron con una lámpara Fusion H. Aunque la tinta curada en el ejemplo 18B presentaba más del 90 % de conversión para la superficie superior, la película de tinta parecía ser pegajosa, a una densidad de energía de 250 mJ/cm². La tinta curada a 700 mJ/cm² sobre el vinilo presentaba una excelente elongación produciéndose el fallo del sustrato antes del fallo de la tinta, cuando se elongó a 25 °C. Se produjo más del 300 % de elongación a 50 °C, fase en la que se detuvo la prueba de elongación.

Tabla 37: Propiedades

Pruebas	Comp. 18A	Comp. 18B	Comp. 18C
Viscosidad de la tinta a 25 °C, Haake, 500 s ⁻¹	56,4	32,8	50,3
Aspecto, PET, fusión, H, 100 mJ/cm ²	No curada	No curada	No curada

FTIR, 1410 cm ⁻¹ , PET, fusión, H, 100 mJ/cm ²	NA	NA	NA
Aspecto sobre PET, fusión, H, 250 mJ/cm ²	Pegajosa	Pegajosa	Pegajosa
FTIR, 1410 cm ⁻¹ , PET, fusión, H, 250 mJ/cm ²	Sin pico	93,30 %	94,40 %
% de elongación a 25 °C sobre vinilo flexible	215,02	180,68	169,4
Fallo tras elongación a 25 °C	Sustrato roto	Sustrato roto	Sustrato roto
% de elongación a 50 °C sobre vinilo flexible	364,48	348,92	347,46
Fallo tras elongación a 50 °C	Prueba detenida	Prueba detenida	Prueba detenida
Adhesión cuadrícula sobre PC, 700 mJ/cm ² , H, fusión	0B	0B	5B
Adhesión cuadrícula sobre PVC, 700 mJ/cm ² , H, fusión	4B	5B	5B
Adhesión cuadrícula sobre PET, 700 mJ/cm ² , H, fusión	3B	0B	2B
Adhesión cuadrícula sobre vinilo flexible, 700 mJ/cm ² , H, fusión	0B	0B	4B

Ejemplo 19

- 5 Este ejemplo 19 demuestra además fórmulas de la invención que están libres de oligómeros no reactivos y derivan de materiales curables por radiación UV al 100 % proporcionando de ese modo formulaciones que son mucho más fáciles de preparar dando como resultado costes y tiempo de procesamiento reducidos.

Tabla 38: Composiciones de tinta

10

Materia prima	Proveedor	19A	19B	16H	16G
SR506	Sartomer	41	41	39,5	39,5
V-Pyrol	BASF	11	11	11	11
CN 966J75	Sartomer	2	2	2,4	2,75
CN 131B	Sartomer				18,5
CN 3100	Sartomer	19,45	19,45	19,05	
I-1035	Ciba	0,5	0,5	0,5	
MEHQ	Aldrich	0,15	0,15	0,15	
EB1360	Cytec	0,75	0,75	0,75	0,75
D-1173	Ciba	2,5			
ITX	Ciba	2	2	2	1
I-379	Ciba	6,15	6,15	6,15	2,5
Darocure TPO	Ciba	1,5	1,5	1,5	
I-907	Ciba		2,5		
CN386	Sartomer			4	4
I-819	Ciba				1,5
Genocure LBP	Rahn				2
TPO-L	BASF				3,5
Dispersión negra RJA en 2-PE D3010K	RJA	13	13	13	13
Total		100	100	100	100

- 15 Las propiedades de las tintas líquidas y curadas se proporcionan en la tabla 39. Todos los ejemplos proporcionaban tintas con viscosidades de entre 30 y 23 cps a 25 °C cuando se midieron con un reómetro Haake a diferencia de los ejemplos comparativos en la tabla 36. Las tintas, tras el curado a 100 mJ/cm² usando una lámpara Fusión H, presentaban un % de conversión de dobles enlaces por encima del 85 %, tan alto como el 97,5 %. Además, las tintas curadas no mostraban ningún pico de insaturación de acrilato sin reaccionar a 1410 cm⁻¹, tras el curado a 250 mJ/cm² y la tinta presentaba una superficie libre de pegajosidad a diferencia de las tintas en los ejemplos comparativos en la tabla 36. La tinta curada a 700 mJ/cm² sobre el vinilo presentaba una excelente elongación produciéndose el fallo del sustrato antes del fallo de la tinta, cuando se alargó a 25 °C, una característica similar a los ejemplos comparativos en la tabla 36. De manera similar, todas las tintas en la tabla 39 presentaban el % de elongación a 50 °C de más del 300 %, fase en la que la prueba de elongación tuvo que detenerse, una característica similar a las tintas comparativas en el ejemplo 36.
- 20

Tabla 39: Propiedades de las tintas

Pruebas	19A	19B	16H	16G
Viscosidad de la tinta a 25 °C, Haake, 500 s ⁻¹	26,65	23,03	30,69	27,47
Aspecto, PET, fusión, H, 100 mJ/cm ²	Pegajosa	Pegajosa	Pegajosa	Pegajosa
FTIR, 1410 cm ⁻¹ , PET, fusión, H, 100 mJ/cm ²	90,93 %	84,98 %	97,49 %	88,93 %
Aspecto sobre PET, fusión, H, 250 mJ/cm ²	Curada	Curada	Curada	Curada
FTIR, 1410 cm ⁻¹ , PET, fusión, H, 250 mJ/cm ²	100 %	100 %	100 %	100 %
% de elongación a 25 °C sobre vinilo flexible	188,2	105,5	160,5	167,4
Fallo tras elongación a 25 °C	Sustrato roto	Sustrato roto	Sustrato roto	Sustrato roto
% de elongación a 50 °C sobre vinilo flexible	357,66	349,06	345,96	301,92
Fallo tras elongación a 50 °C	Prueba detenida	Prueba detenida	Prueba detenida	Prueba detenida
Adhesión cuadrangular sobre PC, 700 mJ/cm ² , H, fusión	0	0	0	0
Adhesión cuadrangular sobre PVC, 700 mJ/cm ² , H, fusión	49	49	49	49
Adhesión cuadrangular sobre PET, 700 mJ/cm ² , H, fusión	38	41	42	48
Adhesión cuadrangular sobre vinilo flexible, 700 mJ/cm ² , H, fusión	48	48	49	49

REIVINDICACIONES

1. Composición de tinta para chorro y curable por radiación que comprende los siguientes componentes:
5 (a) un oligómero de monoacrilato aromático;
(b) un monómero monofuncional etilénicamente insaturado;
10 (c) opcionalmente un componente polifuncional etilénicamente insaturado adicional; y
(d) opcionalmente, un agente de transferencia de cadena seleccionado de acetoacetatos, tioles, aminas, siliconas modificadas con mercapto y mezclas de los mismos;
15 en la que los componentes (a) y (c) combinados en peso son menos que los componentes (b) y (d) combinados en peso y además en la que la composición de tinta contiene menos del 20 % en peso de disolvente, tiene una viscosidad a 25 °C de no más de aproximadamente 70 cPs y, cuando se cura por radiación, forma una tinta que tiene una elongación de al menos el 150 %.
2. Composición de tinta según la reivindicación 1, que tiene una viscosidad a 25 °C de no más de
20 aproximadamente 50 cPs.
3. Composición de tinta según la reivindicación 1, que comprende desde aproximadamente el 5 hasta
25 aproximadamente el 35 % en peso del oligómero (a) y cualquier componente polifuncional etilénicamente insaturado adicional opcional (c) combinado, y desde aproximadamente el 25 hasta aproximadamente el 80 % en peso del monómero monofuncional etilénicamente insaturado (b) y cualquier agente de transferencia de cadena opcional (d) combinado.
4. Composición de tinta según la reivindicación 1, en la que el componente (c) comprende un oligómero de
30 acrilato polifuncional.
5. Composición de tinta según la reivindicación 4, en la que el oligómero de acrilato polifuncional comprende un oligómero de diacrilato de uretano de poliéster alifático.
6. Composición de tinta según la reivindicación 4, que comprende un oligómero de diacrilato de amina.
35
7. Composición de tinta según la reivindicación 4, que comprende un acrilato hexafuncional.
8. Composición de tinta según la reivindicación 7, en la que el acrilato hexafuncional comprende un acrilato de
40 silicona.
9. Composición de tinta según la reivindicación 1, en la que el monómero monofuncional etilénicamente insaturado (b) comprende un monómero de acrilato monofuncional o un monómero de acrilato monofuncional que contiene un grupo cíclico, en la que el grupo cíclico es alifático o aromático y puede
45 contener una o más estructuras de anillo homo o heterocíclicas.
10. Composición de tinta según la reivindicación 9, en la que el monómero de acrilato monofuncional comprende acrilato de isobornilo.
11. Composición de tinta según la reivindicación 1, en la que el agente de transferencia de cadena (d) está
50 presente.
12. Composición de tinta según la reivindicación 1, en la que la composición está libre de oligómeros no reactivos.
13. Composición de tinta según la reivindicación 1, en la que la composición está libre de oligómeros no reactivos que tienen un peso molecular de más de 10 000 g/mol.
55
14. Composición de tinta según la reivindicación 1, en la que la composición está libre de polímero o copolímero acrílico que tiene un índice de acidez de menos de 20.