

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 646**

51 Int. Cl.:

C09D 11/10	(2014.01)
C09D 11/00	(2014.01)
C09D 11/101	(2014.01)
C09D 11/40	(2014.01)
C09D 11/322	(2014.01)
C09D 11/324	(2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2014 PCT/EP2014/069679**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2015 WO15036607**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2014 E 14772095 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 3046976**

54 Título: **Composiciones curables por radiación para envases alimentarios**

30 Prioridad:

16.09.2013 EP 13184521

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

06.08.2018

73 Titular/es:

**AGFA NV (100.0%)
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE**

72 Inventor/es:

**LOCCUFIER, JOHAN y
DE MONDT, ROEL**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 677 646 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 curables por radiación para envases alimentarios

5 Campo de la invención

La presente invención hace referencia a una composición curable por radiación para la impresión de envases, más específicamente para la impresión digital de alta velocidad de envases alimentarios.

10 Antecedentes de la invención

15 Cada vez es más frecuente la sustitución de sistemas de impresión, tales como los de tipo offset y flexográfica, para aplicaciones de envases por sistemas de inyección de tinta a escala industrial debido a su flexibilidad de uso, p. ej., para la impresión de datos variables, lo cual permite realizar cambios de última hora en la publicidad sobre el envase, y debido a su fiabilidad mejorada, lo que permite incorporarlas a cadenas de fabricación. Las tintas de inyección curables por radiación son particularmente preferidas ya que pueden imprimirse imágenes de gran calidad sobre receptores de tinta no absorbentes, tales como los materiales de envasado de plástico.

20 Una gran fiabilidad de la impresión por inyección de tinta de envases alimentarios no sólo es necesaria por motivos de productividad en un entorno industrial, sino también por motivos de seguridad alimentaria. La Asociación Europea de Tintas de Impresión (EuPIA) establece directrices de GMP (Good Manufacturing Practices, Buenas Prácticas de Fabricación) para tintas de impresión de envases alimentarios. En Europa, la legislación suiza ("Ordenanza Suiza sobre Materiales y Artículos en Contacto con Alimentos", SR 817.023.21), que promulga una lista positiva de compuestos, está acaparando la mayor parte de la atención. La Administración de Alimentos y Medicamentos de los
25 Estados Unidos (FDA) se adhiere al principio de no migración y, por tanto, no impone directrices específicas con respecto a las tintas, salvo en el caso de que vayan a entrar en contacto directo con los alimentos. Una cifra clave para el nivel admisible de migración y/o repinte (*set-off*) para compuestos de tinta es $10 \mu\text{g} / 6 \text{ dm}^2$ por compuesto de tinta (6 dm^2 es el área superficial típica del material de envasado para un 1 Kg de comida). Este cociente de $10 \mu\text{g} / 1 \text{ Kg}$ de comida también se expresa como 100 ppb, y es la regla general para el límite de migración admisible para
30 un compuesto de tinta en la mayoría de las legislaciones, aunque puede incrementarse con el respaldo de datos toxicológicos suficientes.

En los documentos **EP 2053101 A** (AGFA), **EP 2199273 A** (AGFA) y **EP 2161290 A** (AGFA) se listan ejemplos de tintas de inyección curables por radiación UV adecuadas para aplicaciones de envasado primario de alimentos, denominadas a menudo tintas de baja migración (LM).
35

Sin embargo, no existen como tales tintas de inyección curables por radiación UV de poca migración. Una formulación de tinta para la impresión sobre el exterior del envase primario sólo puede contribuir a la obtención de envases alimentarios más seguros. Además, el material de envasado y todas las condiciones del proceso de
40 impresión deberían vigilarse por medio de ensayos para comprobar la migración. Por ejemplo, los plastificantes tipo ftalato que se utilizan en los materiales de envasado llamaron mucho la atención en el pasado, e informes más recientes hablan de la contaminación de copos de maíz con aceites minerales procedentes de las tintas de inyección contenidas en el papel y el cartón reciclados.

45 Desde un punto de vista técnico, la incorporación del curado con LED en las líneas de fabricación es considerablemente más conveniente que el curado con las lámparas ultravioleta de mercurio clásicas, además de reducir el consumo de energía total. El evolución del curado de tintas de inyección curables por radiación UV desde el uso de las lámparas ultravioleta de mercurio de gran potencia hasta la utilización de LED ultravioletas que emiten en una banda estrecha con un menor rendimiento lumínico de radiación UV ha hecho que sea aún más apremiante dar con soluciones de impresión de envases por inyección de tinta curable por radiación UV de baja migración con el fin de aumentar la fiabilidad de impresión y la seguridad alimentaria. El menor rendimiento lumínico de la radiación UV de los LED ultravioletas puede compensarse en parte mediante el uso de una atmósfera de nitrógeno durante el curado. Sin embargo, en las líneas de producción, la inertización mediante una atmósfera de nitrógeno complica el diseño de las mismas hasta tal punto que la implementación de la impresión digital en una línea de producción deja
55 de ser rentable.

Además, unas condiciones de transporte y de almacenamiento inadecuadas también pueden empeorar el rendimiento de las tintas de inyección curables por radiación UV de baja migración. No sólo puede verse negativamente afectada la estabilidad en cuanto a la dispersión de los pigmentos de color en la tinta, sino que la velocidad de curado también puede verse reducida, al tiempo que aumenta el número de sustancias migrables.
60

Por lo tanto, todavía hay necesidad de tener tintas de inyección curables por radiación mejoradas que puedan imprimirse con gran fiabilidad, que puedan curarse mediante LED ultravioletas y que no sufran en diversas condiciones de transporte con temperaturas por debajo de cero y altas temperaturas.
65

Resumen de la presente invención

Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, realizaciones preferidas de la presente invención se han realizado mediante un conjunto de tintas de inyección curables por radiación tal y como se define en la reivindicación 1.

Sorprendentemente, se descubrió que se podía usar un óxido de bisacilfosfina no polimerizable y no polimérico para proporcionar una composición curable por radiación para la impresión a nivel industrial de envases de alimentos que tenga una gran sensibilidad a la radiación LED sin necesidad de inertización, al tiempo que se satisfagan los requisitos de seguridad alimentaria de la legislación de la Ordenanza suiza. El control de la concentración del óxido de bisacilfosfina no polimerizable y no polimérico hasta un límite superior permitió minimizar la influencia de las diversas condiciones de transporte y de almacenamiento en el rendimiento de la composición curable por radiación. Las ventajas sólo se pudieron conseguirse usando una combinación específica de una tioxantona polimerizable o polimérica, un co iniciador específico que contenga una amina terciaria y un monómero de (met)acrilato de viniléter.

El conjunto de tintas de inyección curables por radiación de acuerdo con la invención se usa preferiblemente para la impresión por inyección de tinta de una imagen en envases alimentarios, más preferiblemente para la impresión por inyección de tinta en la que la imagen se cura al menos parcialmente mediante uno o más LED UV.

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

Definiciones

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

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alqueno sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alqueno C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquino sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquino C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo fenilo o naftilo que incluye uno, dos o más grupos alquilo C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C₇ a C₂₀ que incluye un grupo fenilo o naftilo.

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

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

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

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido, un grupo alqueno sustituido, un grupo alquino sustituido, un grupo aralquilo sustituido, un grupo alcarilo sustituido, un grupo arilo sustituido y un grupo heteroarilo sustituido son preferiblemente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consta de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc.-butil, un grupo éster, un grupo amida, un grupo éter, un grupo tioéter, un grupo cetona, un grupo aldehído, un grupo sulfóxido, un grupo sulfona, un grupo éster de sulfonato, un grupo sulfonamida, -Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN y -NO₂.

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

Composiciones curables por radiación

5 La composición curable por radiación tiene una viscosidad de no más de 50 mPa.s a 25°C y a una velocidad de cizallamiento de 90 s⁻¹ y contiene: a) al menos un óxido de bisacilfosfina no polimerizable, no polimérico presente en una concentración de no más de 4,0% en peso con respecto al peso total de la composición curable por radiación, b) al menos un monómero que comprende al menos un grupo viniléter y al menos un grupo polimerizable seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato y un grupo metacrilato, y c) al menos una tioxantona polimerizable o polimérica, con la condición de que, si dicha al menos una tioxantona polimerizable o polimérica no contiene un grupo amina terciaria, la composición curable por radiación incluya además al menos un coiniador de amina terciaria seleccionado del grupo que consta de etilhexil-4-dimetilaminobenzoato, un coiniador polimerizable que contiene una amina terciaria y un coiniador polimérico que contiene una amina terciaria.

10 La composición curable por radiación es preferiblemente curable por radiación UV.

15 Preferiblemente, la composición curable por radiación puede aplicarse por chorro mediante un dispositivo de impresión por inyección de tinta, más preferiblemente un dispositivo de impresión por inyección de tinta que utiliza el curado por UV en lugar del curado por haz de electrones.

20 La composición curable por radiación puede ser una composición curable por radiación UV híbrida, es decir curable por polimerización catiónica y polimerización por radicales libres, pero preferiblemente la composición curable por radiación es una composición curable por radiación UV por radicales libres. En sistemas de impresión por inyección de tinta a escala industrial se ha visto que las tintas de inyección catiónicamente curables planteaban problemas de fiabilidad de eyección debido a la luz ultravioleta parásita. La luz ultravioleta parásita que incide sobre la placa de boquillas de un cabezal de impresión por inyección de tinta hace que se estropeen las boquillas, ya que la tinta blanca curada en una boquilla acaba por obstruirla. A diferencia de una tinta curable por radicales libres en la que las especies de radical tienen una vida mucho más corta, la tinta catiónicamente curable sigue curándose una vez que la luz ultravioleta ha generado una especie ácida en la boquilla.

25 Dicho al menos un óxido de bisacilfosfina no polimerizable, no polimérico se selecciona preferiblemente del grupo que consta de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina y óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)(2,4,4-trimetilpentil)-fosfina.

30 En el documento **WO 2012/012067** (DSM) también se divulgan fotoiniciadores de óxido de bis(acil)fosfina adecuados.

35 Dicho al menos un óxido de bisacilfosfina no polimerizable, no polimérico debe estar presente en una concentración de no más de 4,0% en peso con respecto al peso total de la composición curable por radiación, preferiblemente en una cantidad del 1,0% en peso al 3,5% en peso con respecto al peso total de la composición curable por radiación. Cantidades inferiores al 1,0% en peso afectan negativamente a la velocidad de curado por LED UV. Una cantidad superior al 4,0% en peso se traduce en un rendimiento inconsistente de la composición curable por radiación cuando se expone a condiciones de almacenamiento y transporte variables.

40 La composición curable por radiación puede contener un colorante. En tal caso, la composición curable por radiación se denomina tinta de inyección curable por radiación UV. El colorante es preferiblemente un pigmento de color.

45 En una realización preferida, la composición curable por radiación es parte de un conjunto de tintas de inyección. Puede ser incolora y puede usarse como barniz (por ejemplo capa superior de un envase) y/o imprimación (capa inferior, por ejemplo una capa barrera para sustancias migrables). La imprimación puede también ser de color blanco para enmascarar imperfecciones en el envase y para mejorar el brillo de colores imprimados en ello. El barniz puede también ser de color blanco, puesto que esto permite usarlo en la impresión del reverso (también denominada impresión inversa o *reverse printing* en inglés) de materiales de envasado. En este caso, el sustrato transparente se convierte en la capa exterior del envase y la impresión queda protegida por el sustrato. El contacto entre la impresión y el alimento se evita pegando una película interior a la capa de tinta en un proceso de laminación. La composición curable por radiación es preferiblemente una tinta de inyección curable por radiación. Más preferiblemente, todas las tintas de inyección curables por radiación del conjunto de tintas de inyección tienen una composición de acuerdo con la invención.

50 La tinta de inyección curable por radiación contiene preferiblemente un dispersante, más preferiblemente un dispersante polimérico, para dispersar el pigmento de color. La tinta de inyección curable por radiación puede también contener un sinergista de dispersión para mejorar la calidad de la dispersión y la estabilidad de la tinta. Puede usarse una mezcla de sinergistas de dispersión para mejorar aún más la estabilidad de la dispersión.

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

humectabilidad.

5 Para tener una buena capacidad de eyección, la viscosidad de la composición o tinta de inyección eyeccionable por chorro curable por radiación a la temperatura de inyección es preferiblemente inferior a 30 mPa.S, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y lo más preferiblemente de entre 4 y 13 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 90 s⁻¹ y a una temperatura de eyección de entre 10 y 70°C.

10 La viscosidad de la composición o tinta de inyección curable por radiación es preferiblemente inferior a 35 mPa.s, preferiblemente inferior a 28 mPa.s y lo más preferiblemente de entre 2 y 25 mPa.s a 25°C y a una velocidad de cizallamiento de 90 s⁻¹.

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

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

20 La composición o tinta de inyección curable por radiación incluye preferiblemente entre el 60% en peso y el 98% en peso de compuestos polimerizables, más preferiblemente entre el 70% en peso y el 90% en peso de compuestos polimerizables con respecto al peso total de la composición o tinta de inyección curable por radiación.

Conjuntos de tintas de inyección

25 La composición o tinta de inyección curable por radiación es parte de un conjunto de tintas de inyección curables por radiación que incluye una multitud de tintas de inyección según la presente invención. Preferiblemente, el conjunto de tintas de inyección curables por radiación incluye al menos una tinta de inyección cian curable por radiación, una tinta de inyección magenta curable por radiación, una tinta de inyección amarilla curable por radiación y una tinta de inyección negra curable por radiación.

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

35 El conjunto de tintas curables también puede incluir uno o más colores suplementarios (colores spot), por ejemplo uno o más colores corporativos, tales como, por ejemplo, el color rojo de Coca-Cola™.

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

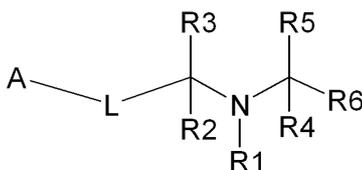
El conjunto de tintas de inyección curables por radiación es preferiblemente un conjunto de tintas de inyección curables por radicales libres.

45 Fotoiniciadores de tioxantona polimerizables y poliméricos

50 La composición curable por radiación contiene al menos una tioxantona polimerizable o polimérica, preferiblemente en una cantidad del 2% en peso al 20% en peso, más preferiblemente del 3% en peso al 17% en peso y lo más preferiblemente del 5% en peso al 15% en peso, en el que el porcentaje en peso (% en peso) está basado en el peso total de la composición curable por radiación.

55 La composición curable por radiación contiene preferiblemente al menos una tioxantona polimerizable o polimérica que comprende un grupo amina terciaria en su estructura química. El grupo amina terciaria puede entonces actuar como molécula de coiniador para otra molécula de la al menos una tioxantona polimerizable o polimérica. Si se escoge bien la posición del grupo amina terciaria en la al menos una tioxantona polimerizable o polimérica, no sólo es posible una coiniación intermolecular sino también una coiniación intramolecular.

60 Un fotoiniciador de tioxantona polimerizable preferido que contiene un grupo amina terciaria se representa por un compuesto según la Fórmula (TN-1):



Fórmula (TN-1),

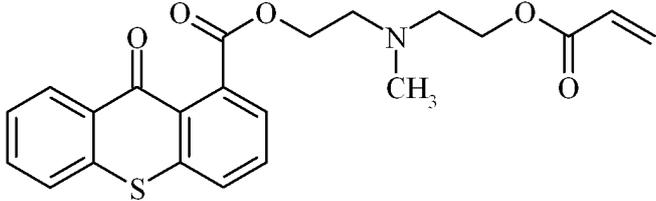
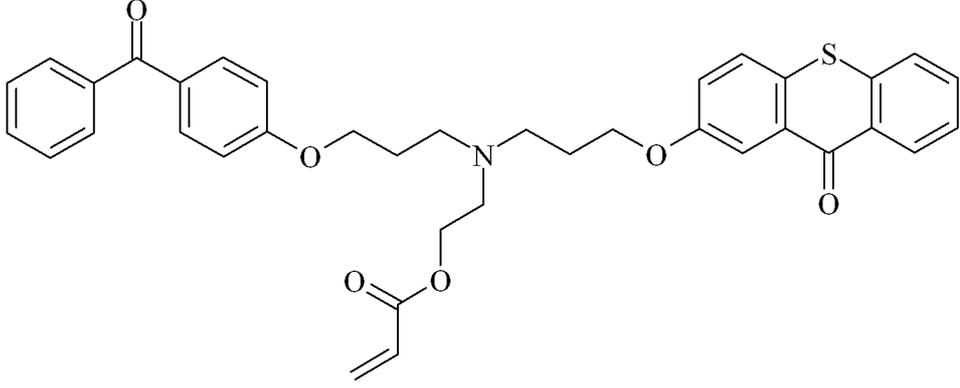
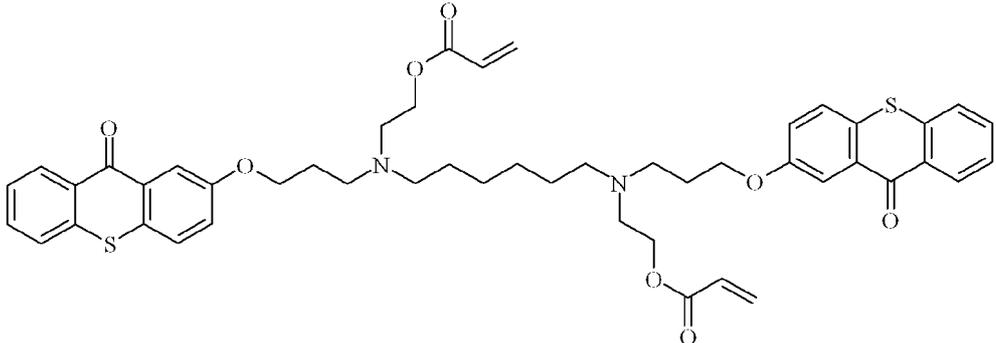
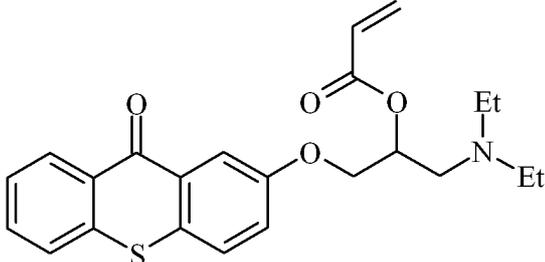
5 en la que A representa un grupo tioxantona, L representa un grupo de enlace divalente que comprende 1 a 15
 10 átomos de carbono que posiciona el grupo iniciador tioxantona A y el grupo CR₂R₃ en una posición 1-5 a una
 posición 1-8 en el que la posición 1 se define como el primer átomo en el anillo aromático o alicíclico de A, al cual
 está enlazado covalentemente L, y la posición 5 a 8 se define como el átomo de carbono del grupo CR₂R₃, al cual
 está enlazado covalentemente L, con la condición de que L no contenga una amina, R₁ representa un grupo
 15 opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consta de un grupo alquilo, un grupo alquénilo, un grupo
 alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo, R₂ a R₆ representan cada uno
 independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consta
 de un grupo alquilo, un grupo alquénilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un
 grupo heteroarilo, con la condición de que al menos uno de R₂ a R₆ represente un átomo de hidrógeno,
 cualesquiera dos o tres grupos del grupo seleccionado de R₁ a R₆ y L pueden representar los átomos necesarios
 20 para formar un anillo de 5 a 8 miembros, y con la condición de que al menos uno de L, R₁ a R₆ y A esté sustituido
 por al menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consta de un grupo
 acrilato, un grupo metacrilato, un grupo acrilamida, un grupo metacrilamida, un grupo estireno, un grupo viniléter, un
 grupo éter alílico, un grupo éster alílico, un grupo éster vinílico, un grupo succinato, un grupo maleato y un grupo
 maleimida.

25 En la siguiente Tabla 1 se listan ejemplos preferidos de fotoiniciadores de tioxantona polimerizables que contienen
 un grupo amina terciaria, sin limitarse a los mismos.

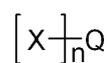
Tabla 1

25

	TN-1a
	TN-1b
	TN-1c
	TN-1d

	TN-1e
	TN-1f
	TN-1g
	TN-1h

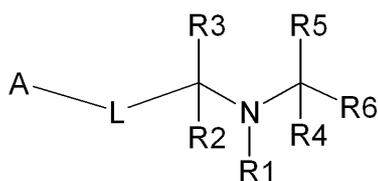
Un fotoiniciador de tioantona polimérico preferido que contiene un grupo amina terciaria se representa por un compuesto según la Fórmula (TN-2):



5

Fórmula (TN-2),

en la que X representa una fracción estructural según la Fórmula (TXA):



Fórmula (TXA),

5 en la que A representa un grupo tioxantona, L representa un grupo de enlace divalente que comprende 1 a 15 átomos de carbono que posiciona el grupo tioxantona A y el grupo CR₂R₃ en una posición 1-5 a una posición 1-9 en el que la posición 1 se define como el primer átomo en el anillo aromático o alicíclico de A, al cual está enlazado covalentemente L, y la posición 5 a 9 se define como el átomo de carbono del grupo CR₂R₃, al cual está enlazado covalentemente L, con la condición de que L no contenga una amina, R₁ representa un grupo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consta de un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo, R₂ a R₆ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consta de un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo, con la condición de que al menos uno de R₂ a R₆ represente un átomo de hidrógeno, cualesquiera dos o tres grupos del grupo seleccionado de R₁ a R₆ y L pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 8 miembros, y con la condición de que L no esté sustituido por un grupo grupo (met)acrilato y que ninguno de R₁ a R₆ esté sustituido por un grupo polimerizable etilénicamente insaturado, Q representa un grupo de enlace n-valente que tiene un peso molecular promedio en número de como máximo 10000, Q está enlazado a cada una de las fracciones X a través de un enlace sencillo a un grupo seleccionado de entre R₁ a R₆, L y A, y n representa un número entero de 2 a 8.

En la siguiente Tabla 2 se listan ejemplos preferidos de fotoiniciadores de tioxantona poliméricos que contienen un grupo amina terciaria, sin limitarse a los mismos.

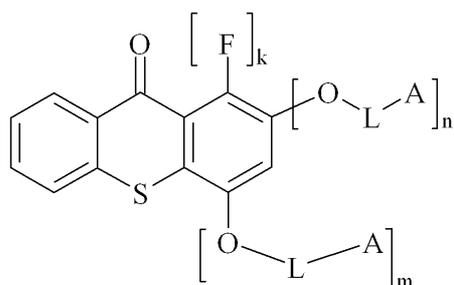
25

Tabla 2

	TN-2a
	TN-2b
	TN-2c
	TN-2d

	<p>TN-2e</p>
<p>n = 12 de promedio</p>	<p>TN-2f</p>
	<p>TN-2g</p>
<p>n = 4 de promedio</p>	<p>TN-2h</p>

La composición curable por radiación es preferiblemente una tioxantona polimerizable, más preferiblemente una tioxantona polimerizable que tiene una estructura según la Fórmula (I):



Fórmula (I),

en la que:

k es un número entero que tiene un valor de 0 o 1,

n y m representan un número entero que tiene un valor de 0 o 1, con la condición de que al menos uno de n y m debería tener un valor de 1,

L representa un grupo de enlace divalente que une A al anillo de tioxantona a través de un enlace de éter, y

A representa una fracción estructural que comprende 1 a 6 enlaces etilénicamente insaturados polimerizables por radicales libres.

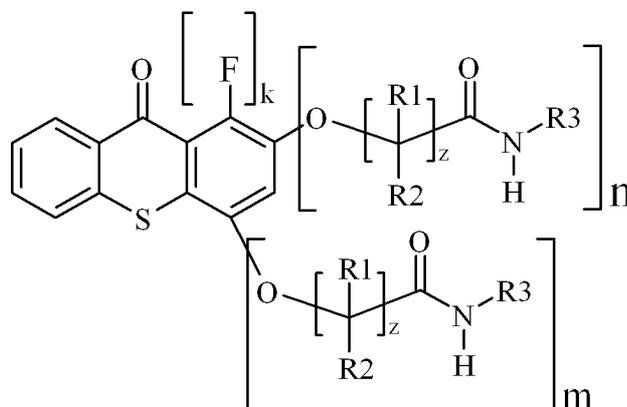
L contiene preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono y lo más preferiblemente L se selecciona del grupo que consta de un grupo alquileo sustituido o no sustituido, un grupo alquilenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquiniilo sustituido o no sustituido, un grupo de enlace que comprende éter, que comprende preferiblemente 1 a 4 unidades seleccionadas del grupo que consta de un grupo óxido de etileno, un grupo óxido de propileno y un grupo óxido de butileno, un grupo de enlace que comprende amida y un grupo de enlace que comprende éster.

Los enlaces etilénicamente insaturados polimerizables por radicales libres en la tioxantona polimerizable según la

Fórmula (I) se seleccionan preferiblemente del grupo que consta de un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo estireno, un grupo acrilamida, un grupo metacrilamida, un grupo maleato, un grupo fumarato, un grupo itaconato, un grupo viniléter, un grupo éter alílico, un grupo éster vinílico y un grupo éster alílico. En una realización más preferida, al menos uno de 1 a 6 enlaces etilénicamente insaturados polimerizables por radicales libres representa un grupo acrilato o un grupo metacrilato, siendo lo más preferido un acrilato por razones de seguridad alimentaria.

La tioxantona polimerizable según la Fórmula (I) incluye preferiblemente 2, 3 o 4 enlaces etilénicamente insaturados polimerizables por radicales libres. Un número demasiado elevado de enlaces etilénicamente insaturados polimerizables por radicales libres puede traducirse, especialmente en el caso de los grupos acrilato, en una vitrificación temprana de la capa curada. La presencia de más de un enlace etilénicamente insaturado polimerizable por radicales libres minimiza la cantidad de sustancias migrables.

En una realización más preferida de la tioxantona polimerizable, la tioxantona polimerizable se representa por la Fórmula (II):



Fórmula (II),

en la que:

k es un número entero que tiene un valor de 0 o 1,

n y m representan un número entero que tiene un valor de 0 o 1, con la condición de que al menos uno de n y m debería tener un valor de 1,

R¹ y R² se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenoil sustituido o no sustituido, un grupo alquinoil sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido y un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido, z representa 1 o 2,

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

En una realización preferida, R³ representa una fracción que comprende 1 a 6 grupos acrilato o grupos metacrilato, siendo lo más preferido el grupo acrilato. Lo más preferiblemente, R³ representa una fracción que comprende 2, 3 o 4 grupos acrilato a fin de maximizar la seguridad alimentaria.

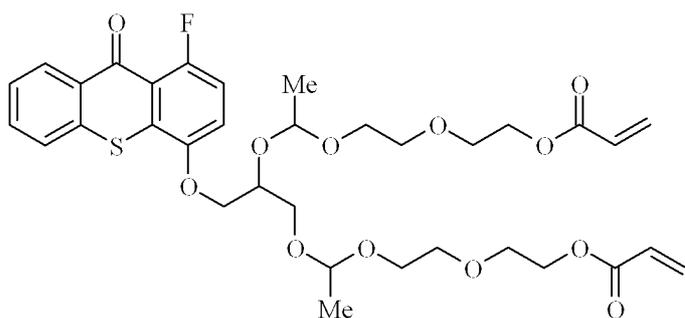
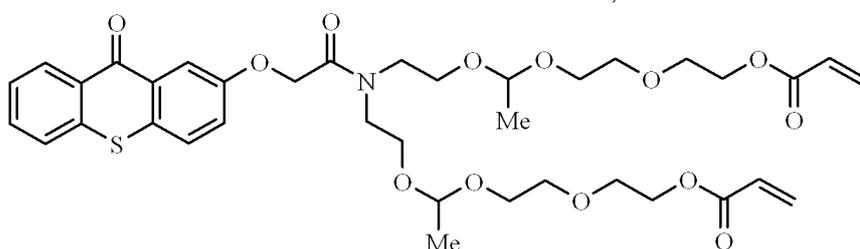
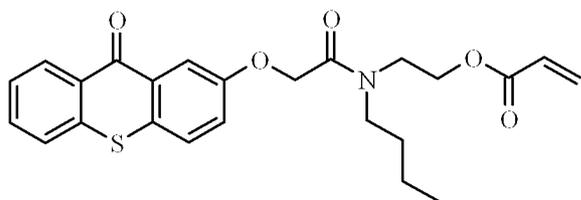
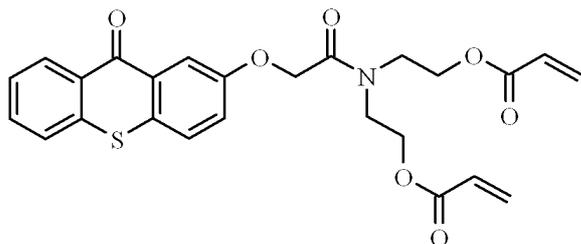
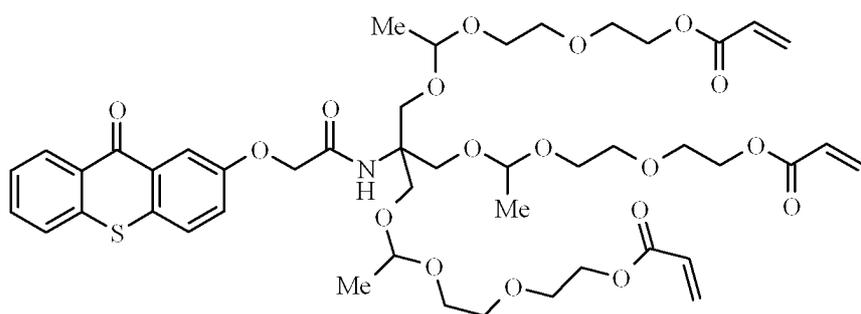
En una realización preferida de la tioxantona polimerizable según la Fórmula (I) o (II), los números enteros k y m tienen un valor de 1, mientras el número entero n tiene un valor de 0.

En otra realización preferida de la tioxantona polimerizable según la Fórmula (I) o (II), los números enteros k y m tienen un valor 0, mientras el número entero n tiene un valor de 1.

Preferiblemente, los sustituyentes R¹ y R² en la tioxantona polimerizable según la Fórmula (I) o (II) representan ambos átomo de hidrógeno.

En los párrafos [0021] a [0031] y en la Tabla 1 del documento **EP 2161264 A** (AGFA), en los párrafos [0029] a [0052] y en la Tabla 1 del documento **WO 2010/069758** (AGFA) y en los párrafos [0021] a [0031] y en la Tabla 1 del documento **WO 2012/052288** (AGFA) se divulgan otras tioxantonas polimerizables preferidas.

Tioxantonas polimerizables particularmente preferidas se seleccionan del grupo que consta de:



5

, y

n-alliltioxantona-3,4-dicarboximida.

10 Si la composición curable por radiación no contiene al menos una tioxantona polimerizable, contiene al menos una tioxantona polimérica. En la composición curable por radiación también puede utilizarse de manera ventajosa una combinación de una tioxantona polimerizable y una tioxantona polimérica para, por ejemplo, ajustar la viscosidad hasta un valor deseado.

15 A fin de obtener muy bajas viscosidades de la composición curable por radiación, lo que es especialmente ventajoso para tintas de inyección curables por radiación, la tioxantona polimérica comprende un núcleo de polímero dendrítico que comprende al menos un grupo funcional iniciador como grupo terminal. Son ejemplos preferidos las tioxantonas poliméricas divulgadas en los párrafos [0064] a [0080] del documento **EP 1616921 A** (AGFA).

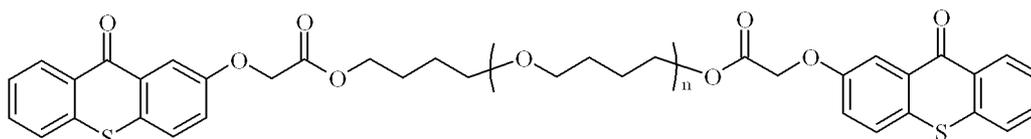
En una realización más preferida, la tioxantona polimérica comprende un núcleo de polímero dendrítico que

comprende al menos un grupo funcional iniciador y al menos un grupo funcional coiniador. Son ejemplos preferidos las tioxantonas poliméricas divulgadas en los párrafos [0061] a [0104] del documento **EP 1616899 A** (AGFA).

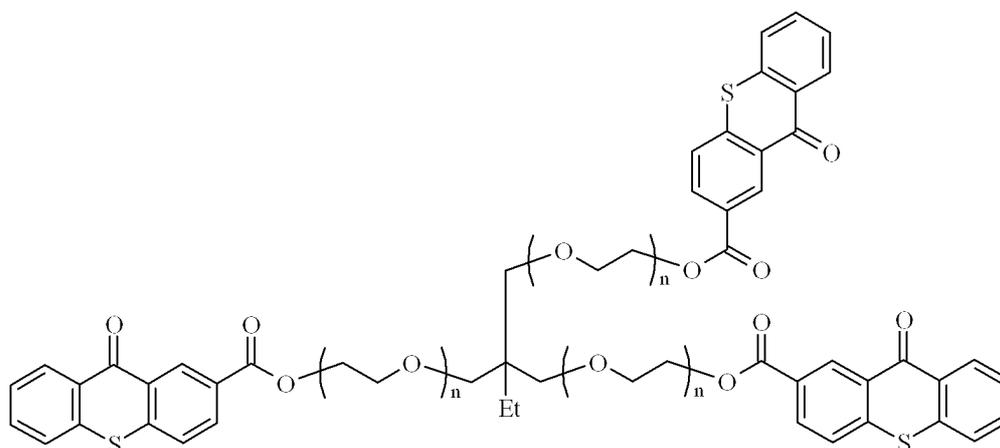
5 El núcleo de polímero dendrítico usado en la tioxantona polimérica para la composición curable por radiación de la invención es preferiblemente un núcleo de polímero hiperramificado.

Pueden usarse tioxantonas poliméricas lineales. Estas pueden usarse para ajustar la viscosidad de la composición curable por radiación a un valor más elevado.

10 Tioxantonas polimerizables particularmente preferidas se seleccionan del grupo que consta de:



15 en el que n es igual a 2 a 4 de promedio, y



20 con un peso molecular Mw inferior a 1.000. Tioxantonas poliméricas adecuadas disponibles en el comercio de los compuestos anteriormente mencionados están disponibles bajo el nombre comercial Omnipol™ TX (CASRN515139-51-2) cuyo valor n es igual a 3 de promedio, de IGM Resins, respectivamente Genopol™ TX-1 (CASRN1256447-30-9) que tiene un Mw = 820, de RAHN.

25 A la página 2 a 5 y los ejemplos del documento **WO 2009/060235** (LAMBSON) y en el último párrafo de la página 1 al último párrafo de la página 20 del documento **WO 2010/124950** (SIEGWERK) se divulgan otras tioxantonas poliméricas preferidas.

30 Iniciadores poliméricos adecuados han sido revisados recientemente por Hrdlovic P. (Polymer News, 30(6), 179-182 (2005) y Polymer News, 30(8), 248-250 (2005)) y Corrales T. (Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 159 (2003), 103-114). Otros fotoiniciadores poliméricos adecuados se pueden encontrar en CRIVELLO, J.V., et al., Chemistry & technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints. Volume III: Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation, 2ª edición, John Wiley & Sons Ltd en asociación con SITA Technology Ltd, London, UK, 1998, editado por Dr. G. Bradley, ISBN 0471 978922, p. 208 - 224.

35 Coiniciadores de amina terciaria

Si dicha al menos una tioxantona polimerizable o polimérica no contiene un grupo amina terciaria, la composición curable por radiación incluye además al menos un coiniador de amina terciaria seleccionado del grupo que consta de etilhexil-4-dimetilaminobenzoato, un coiniador polimerizable que contiene una amina terciaria y un coiniador polimérico que contiene una amina terciaria.

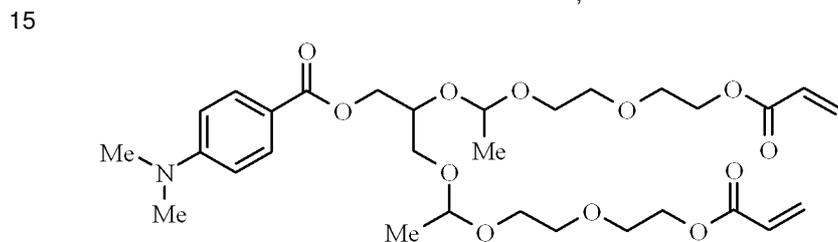
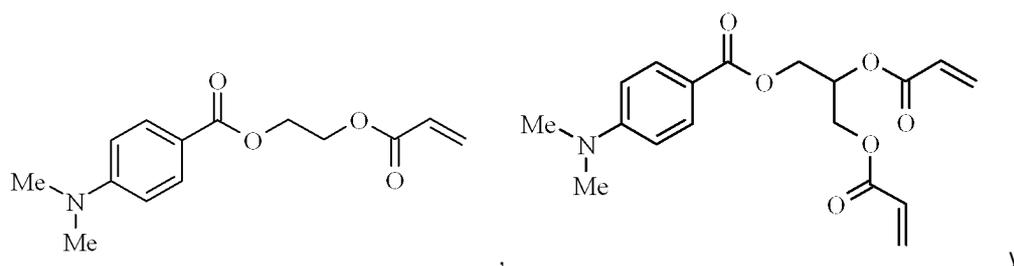
40 Puede utilizarse de manera ventajosa una combinación de un coiniador polimerizable que contiene una amina terciaria y un coiniador polimérico que contiene una amina terciaria a fin de ajustar la viscosidad de la composición curable por radiación.

45 Etilhexil-4-dimetilaminobenzoato (EHA) está preferiblemente presente en la composición curable por radiación en

una cantidad del 0,5% en peso al 5,0% en peso, más preferiblemente en una cantidad del 1,0% en peso al 4,0% en peso y lo más preferiblemente de 3% en peso o menos, en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la composición curable por radiación.

5 Dicho al menos un coiniador de amina terciaria también puede ser un coiniador polimerizable que contiene una amina terciaria, más preferiblemente un coiniador polimerizable que contiene uno o más grupos 4-dialquilaminobenzoato, lo más preferiblemente un coiniador polimerizable que contiene uno o más grupos 4-dimetilaminobenzoato. Entre otros grupos amina terciaria preferidos para dicho al menos un coiniador polimerizable que contiene una amina terciaria se incluyen grupos amina terciaria alifáticos y grupos piperazina.

10 En una realización particularmente preferida, el polimerizable coiniador que contiene una amina terciaria se selecciona del grupo que consta de:



15 La composición curable por radiación de acuerdo con la presente invención contiene preferiblemente el polimerizable coiniador que contiene una amina terciaria en una cantidad del 1,0% en peso al 10,0% en peso, más preferiblemente del 2,0% en peso al 7,0% en peso y lo más preferiblemente del 3,0% en peso al 5,0% en peso, en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la composición curable por radiación.

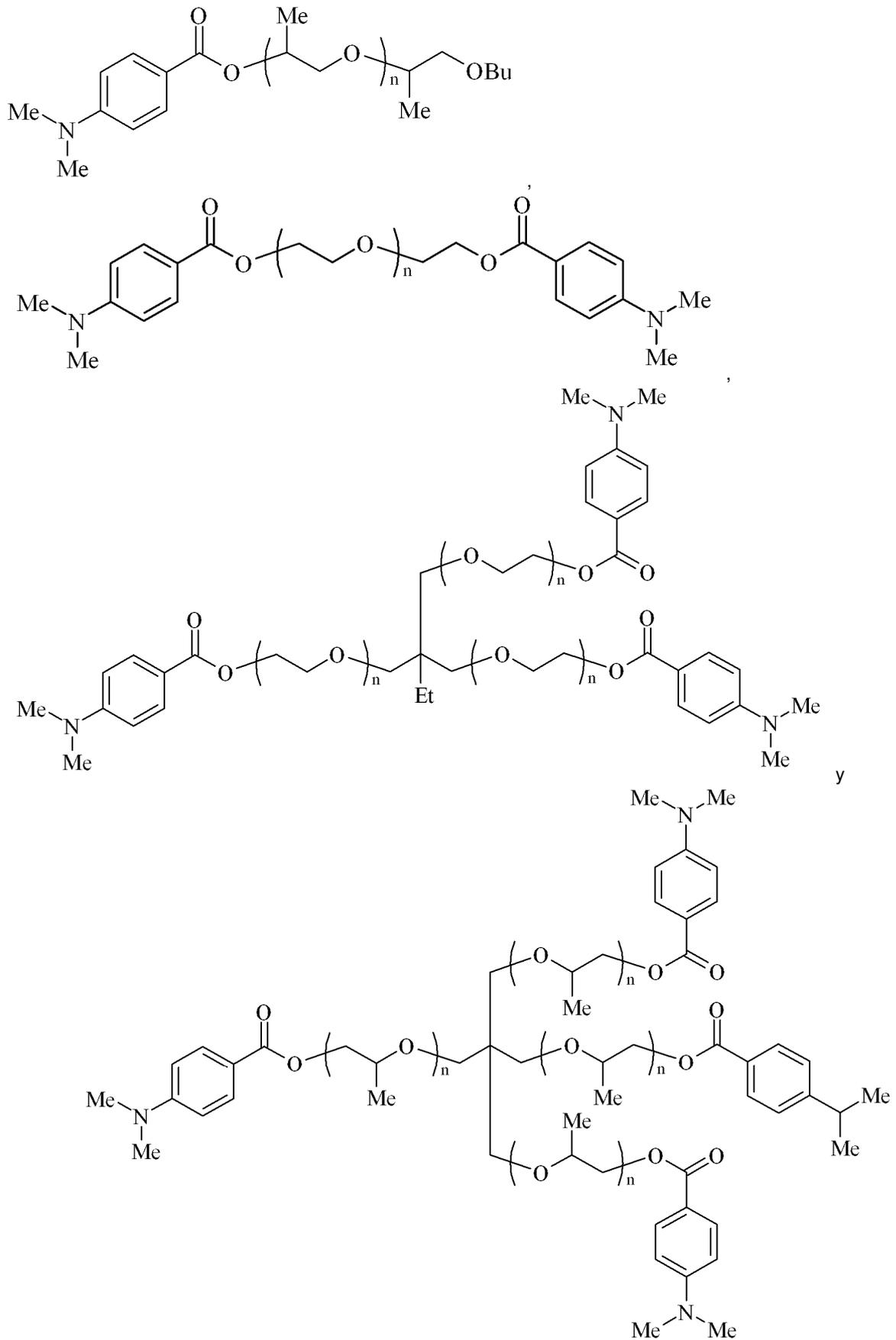
20 Dicho al menos un coiniador de amina terciaria también puede ser un coiniador polimérico que contiene una amina terciaria, más preferiblemente un coiniador polimérico que contiene uno o más 4-grupos dialquilaminobenzoato, lo más preferiblemente un coiniador polimérico que contiene uno o más grupos 4-dimetilaminobenzoato. Entre otros grupos amina terciaria preferidos para dicho al menos un coiniador polimérico que contiene una amina terciaria se incluyen grupos amina terciaria alifáticos y grupos piperazina.

25 En una realización preferida, dicho al menos un coiniador polimérico que contiene una amina terciaria es un polímero basado en poliéter. Coiniadores poliméricos particularmente preferidos son derivados de trimetilolpropano etoxilado, trimetilolpropano propoxilado, óxido de polietileno, óxido de polipropileno, neopentilglicol etoxilado, neopentilglicol propoxilado, copolímeros de óxido de polietileno y óxido de propileno, glicerol etoxilado, glicerol propoxilado, pentaeritritol etoxilado, pentaeritritol propoxilado y politetrahidrofurano.

30 En otra realización preferida, dicho al menos un coiniador polimérico que contiene una amina terciaria tiene un peso molecular promedio en número de no más de 1500, más preferiblemente de no más de 1000 y lo más preferiblemente de no más de 750.

35 En otra realización preferida, la composición curable por radiación de acuerdo con la presente invención contiene entre el 1,0% en peso y el 25,0% en peso, más preferiblemente entre el 2,0% en peso y el 10,0% en peso y lo más preferiblemente entre el 3,0% en peso y el 7,0% en peso, en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la composición curable por radiación.

40 En otra realización particularmente preferida, el coiniador polimérico que contiene una amina terciaria se selecciona del grupo que consta de:



5 en el que el compuesto tiene un peso molecular promedio en número de no más de 1500 o en el que n es un

número entero de 1 a 4. Coiniciadores poliméricos correspondientes adecuados que contienen una amina terciaria están disponibles en el comercio bajo los nombres comerciales Omnipol™ ASA (CASRN71512-90-8) de IGM Resins, Genopol™ AB-1 y AB-2 (CASRN1215019-68-3) de RAHN, y Speedcure™ 7040 (CASRN1182751-31-0) de LAMBSON.

Coiniciadores poliméricos preferidos que contienen una amina terciaria son iniciadores poliméricos que tienen una arquitectura polimérica dendrítica, más preferiblemente una arquitectura polimérica hiperramificada. En el documento **US 2006014848** (AGFA) se divulgan iniciadores poliméricos hiperramificados preferidos.

Otros fotoiniciadores y co-iniciadores

Además del dicho al menos un óxido de bisacilfosfina no polimerizable, no polimérico y dicha al menos una tioxantona polimerizable o polimérica, la composición o tinta de inyección curable por radiación puede contener uno o más otros fotoiniciadores y/o co-iniciadores.

Para aplicaciones de envases alimentarios primarios, dichos uno o más otros fotoiniciadores se seleccionan preferiblemente del grupo que consta de fotoiniciadores polimerizables, fotoiniciadores poliméricos y fotoiniciadores multifuncionales. Un fotoiniciador multifuncional es un fotoiniciador que tiene dos o más grupos fotoiniciadores, por ejemplo dos grupos benzofenona y un grupo tioxantona. En una realización más preferida, dichos uno o más otros fotoiniciadores son un fotoiniciador polimerizable. Un fotoiniciador de este tipo da lugar a una viscosidad más baja que un fotoiniciador polimérico, al tiempo que minimiza los riesgos para la salud en aplicaciones de envasado para alimentos.

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

En el caso de aplicaciones de envasado de alimentos, los fotoiniciadores polimerizables pueden combinarse con otro tipo de fotoiniciadores no poliméricos o no polimerizables en la tinta de inyección a niveles de concentración tales que no causen riesgos para la salud debido, por ejemplo, a su migración a los alimentos.

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

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

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

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

El fotoiniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente del grupo que consta de fotoiniciadores

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

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

10 Fotoiniciadores de difusión con impedimento preferidos contienen uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un fotoiniciador del tipo Norrish I seleccionado del grupo que consta de benzoinéteres, bencil cetales, α,α -dialcoxiacetofenonas, α -hidroxialquilfenonas, α -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, α -halocetonas, α -halosulfonas y fenilglioalatos.

15 Fotoiniciadores de difusión con impedimento preferidos contienen uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un iniciador del tipo Norrish II seleccionado del grupo que consta de benzofenonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas.

20 Fotoiniciadores de difusión con impedimento adecuados son también aquellos divulgados en los documentos **EP 2065362 A** (AGFA) y **EP 2161264 A** (AGFA).

En un sistema de fotoiniciación, uno de los fotoiniciadores puede también actuar como sensibilizador para mejorar la reactividad de otro fotoiniciador. Sensibilizadores preferidos son sensibilizadores polimerizables tales como los divulgados en el documento **EP 2053095 A** (FUJIFILM).

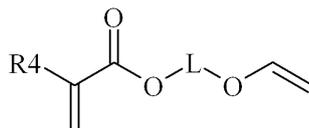
25 Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, la composición o tinta de inyección curable por radiación por radicales libres puede contener, además, coiniadores que son no polimerizables, no poliméricos. Ejemplos adecuados de estos coiniadores pueden categorizarse en tres grupos: (1) aminas alifáticas terciarias tales como metildietanolamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, trietilamina y N-metilmorfolina, (2) aminas aromáticas tales como amilparadimetilaminobenzoato, 2-n-butoxietyl-4-(dimetilamino) benzoato, 2-(dimetilamino)etilbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato y 2-etilhexil-4-(dimetilamino)benzoato, y (3) aminas (met)acriladas tales como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por ejemplo dietilaminoetilacrilato) o N-morfolinoalquil-(met)acrilatos (por ejemplo N-morfolinoetil-acrilato). Se prefieren aminobenzoatos como coiniadores. Cuando uno o más de estos coiniadores se incluyen en la tinta de inyección curable por radiación, para aplicaciones de envasado para alimentos se usan cantidades que no causan riesgos de salud, por ejemplo debido a la migración en los alimentos.

40 La composición o tinta de inyección curable por radiación por radicales libres incluye preferiblemente el otro coiniador en una cantidad del 0,1% en peso al 10,0% en peso, más preferiblemente en una cantidad del 0,5% en peso al 5,0% en peso, lo más preferiblemente en una cantidad del 1,0% en peso al 3,0% en peso con respecto al peso total de la composición o tinta de inyección curable por radiación por radicales libres.

45 Preferiblemente, la composición curable por radiación no incluye un fotoiniciador seleccionado del grupo que consta de 2-hidroxi-2-metilpropiofenona, benzofenona, 2-metilbenzofenona, 4-metilbenzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2-metil-4'-(metiltio)-2-morfolinopropiofenona, 4-isopropil-9H-tioxanten-9-ona, 2-isopropil-9H-tioxanthen-9-ona y 2,4-dietil-9H-tioxanten-9-ona. Una composición curable por radiación de este tipo no presenta una toxicología incierta.

Monómeros que contienen grupos viniléter y grupos (met)acrilato

50 La composición curable por radiación contiene al menos un monómero que comprende al menos un grupo viniléter y al menos un grupo polimerizable seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato y un grupo metacrilato, en el que este monómero se representa preferiblemente por la Fórmula (III):



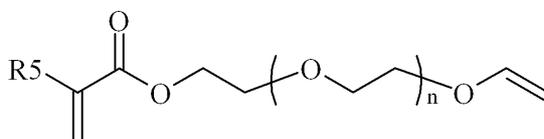
55 Fórmula (III),

en la que

R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

60 L representa un grupo de enlace divalente seleccionado del grupo que consta de un grupo alquileo sustituido o no sustituido, un grupo alquenileno sustituido o no sustituido, un grupo alquinielno sustituido o no sustituido, un grupo cicloalquileo sustituido o no sustituido y un grupo alquileo que comprende éter.

En otra realización preferida, el monómero que comprende al menos un grupo polimerizable seleccionado del grupo que consta de un acrilato y un metacrilato y al menos un viniléter se representa por la Fórmula (IV):



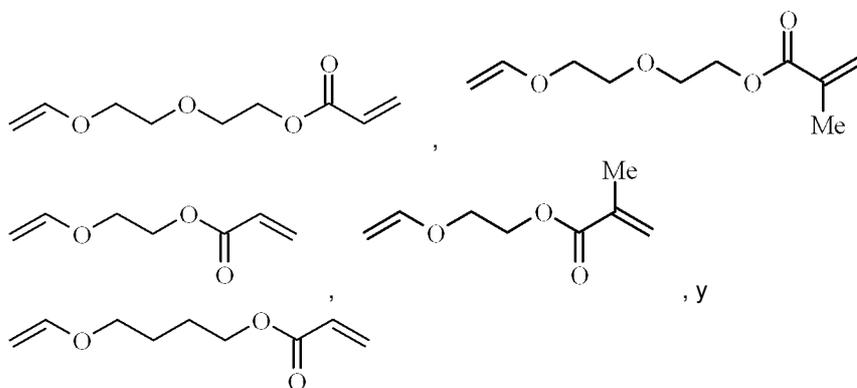
5

Fórmula (IV),

en la que:

10 R⁵ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y
n representa un número entero de 0 a 4. En la realización lo más preferida, R₄ y R₅ representan un átomo de hidrógeno.

15 Dicho al menos un monómero que comprende al menos un grupo viniléter y al menos un grupo (met)acrilato se selecciona preferiblemente del grupo que consta de:



20

En la realización lo más preferida de la composición curable por radiación, dicho al menos un monómero que comprende al menos un grupo viniléter y al menos un grupo polimerizable seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato y un grupo metacrilato es acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)-etilo.

25 Otros (met)acrilatos de viniléter adecuados son los descritos en las columnas 3 y 4 del documento **US 6767980** (NIPPON SHOKUBAI).

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

30 La composición curable por radiación de acuerdo con la presente invención contiene al menos un 10% en peso, más preferiblemente al menos un 20% en peso y lo más preferiblemente al menos un 25% en peso del monómero según la Fórmula (III) o (IV), en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la composición curable por radiación.

35 En una realización particularmente preferida de la composición curable por radiación, esta incluye una composición polimerizable que consta esencialmente de: a) 25-100% en peso de un monómero según la Fórmula (III) o (IV), preferiblemente acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)-etilo, b) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables A seleccionados del grupo que consta de acrilatos monofuncionales y acrilatos difuncionales, y c) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables B seleccionados del grupo que consta de acrilatos trifuncionales, acrilatos tetrafuncionales, acrilatos pentafuncionales y acrilatos hexafuncionales, con la condición de que si el porcentaje en peso de los compuestos A es > 24% en peso, el porcentaje en peso de los compuestos B sea > 1% en peso, y en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) de A y B están basados en el peso total de la composición polimerizable.

45 Otros monómeros u oligómeros

La composición o tinta de inyección curable por radiación de acuerdo con la presente invención puede incluir uno o más otros monómeros y/u oligómeros que dicho al menos un monómero que comprende al menos un grupo viniléter y al menos un grupo polimerizable seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato y un grupo metacrilato.

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

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

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

20 En una realización preferida, la composición o tinta de inyección curable por radiación incluye al menos un monómero seleccionado del grupo que consta de N-vinilcaprolactama, acrilato de fenoxietilo, diacrilato de dipropilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol y acrilato formal de trimetilolpropano cíclico.

25 Para conseguir velocidades de impresión elevadas, se utilizan preferiblemente monómeros de baja viscosidad para que la tinta de inyección curable por radiación por radicales libres pueda tener una baja viscosidad. Sin embargo, la impresión por inyección de tinta a escala industrial también requiere una elevada fiabilidad que permita la incorporación del sistema de impresión por inyección de tinta a una cadena de fabricación. En una realización preferida, el monómero de baja viscosidad pierde menos de un 15% de su peso cuando se mantiene a 40°C durante 100 horas en un recipiente cúbico abierto.

30 Colorantes

La tinta de inyección curable por radiación puede contener un colorante. Los colorantes usados en las tintas curables pueden ser tintes, pigmentos o una combinación de los mismos. Pueden emplearse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos.

35 El colorante es preferiblemente un pigmento o un tinte polimérico, lo más preferiblemente un pigmento de color. Para aplicaciones de envasado de alimentos, los tintes de bajo peso molecular, por ejemplo menores de 1000 Dalton, aún pueden migrar al alimento o ser extraídos por el alimento, dando una coloración indeseada al alimento, incluso lo que es peor, reacciones alérgicas después de consumir el alimento sólido o líquido..

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

45 Pigmentos preferidos particulares son C.I. Pigment Yellow 1, 3, 10, 12, 13, 14, 17, 55, 65, 73, 74, 75, 83, 93, 97, 109, 111, 120, 128, 138, 139, 150, 151, 154, 155, 175, 180, 181, 185, 194 y 213.

50 Pigmentos preferidos particulares son C.I. Pigment Red 17, 22, 23, 41, 48:1, 48:2, 49:1, 49:2, 52:1, 57:1, 88, 112, 122, 144, 146, 149, 170, 175, 176, 184, 185, 188, 202, 206, 207, 210, 216, 221, 248, 251, 254, 255, 264, 266, 270 y 272.

Pigmentos preferidos particulares son C.I. Pigment Violet 19, 23, 32, y 37.

55 Pigmentos preferidos particulares son C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 56, 61 y pigmentos de ftalocianina de aluminio (puenteada).

Pigmentos preferidos particulares son C.I. Pigment Orange 5, 13, 16, 34, 40, 43, 59, 66, 67, 69, 71 y 73.

60 Pigmentos preferidos particulares son C.I. Pigment Green 7 y 36.

Pigmentos preferidos particulares son C.I. Pigment Brown 6 y 7.

65 Entre los pigmentos adecuados se incluyen cristales mixtos de los pigmentos particulares preferidos mencionados anteriormente. Los cristales mixtos se denominan también soluciones sólidas. Por ejemplo, en ciertas condiciones, diferentes quinacridonas se mezclan entre sí para formar soluciones sólidas, que son bastante distintas tanto de las mezclas físicas de los compuestos como de los propios compuestos. En una solución sólida, las moléculas de los

componentes entran normalmente, aunque no siempre, en la misma red cristalina que uno de los componentes. El patrón de difracción por rayos x del sólido cristalino resultante es característico de ese sólido y puede diferenciarse claramente del patrón de una mezcla física de los mismos componentes en la misma proporción. En dichas mezclas físicas, es posible distinguir el patrón de rayos x de cada uno de los componentes, y la desaparición de muchas de sus líneas es uno de los criterios de la formación de soluciones sólidas. Un ejemplo disponible en el mercado es Cinquasia™ Magenta RT-355-D, de Ciba Specialty Chemicals.

El negro de humo se prefiere como pigmento negro. Entre los pigmentos negros adecuados se incluyen negros de humo tales como Pigment Black 7 (por ejemplo Carbon Black MA8® de MITSUBISHI CHEMICAL), Regal® 400R, Mogul® L, Elftex® 320 de CABOT Co., o Carbon Black FW18, Special Black 250, Special Black 350, Special Black 550, Printex® 25, Printex® 35, Printex® 55, Printex® 90, Printex® 150T de DEGUSSA. En una realización preferida, el pigmento de negro de humo usado es un pigmento que comprende menos de 0,15% de fracción extraíble por tolueno utilizando el método como descrito en la sección III, párrafo 5, de la Resolución AP(89) 1 de 13 de septiembre 1989, publicada por el Consejo de Europa.

También es posible preparar mezclas de pigmentos. Por ejemplo, en determinadas aplicaciones de la impresión por inyección de tinta, se prefiere una tinta de inyección negra neutra que puede obtenerse, por ejemplo, mezclando un pigmento negro y un pigmento cian en la tinta. Los pigmentos también pueden combinarse para ampliar la gama de colores (*gamut*) en un conjunto de tintas. La aplicación de inyección de tinta también puede requerir uno o varios colores suplementarios. Plata y oro a menudo son colores deseados para hacer a un producto más atractivo, dándole un aspecto exclusivo.

Las tintas pueden también contener pigmentos no orgánicos. Los pigmentos adecuados son C.I. Pigment Metal 1, 2 y 3. Ejemplos ilustrativos de los pigmentos inorgánicos incluyen óxido de titanio, sulfato de bario, carbonato de calcio, óxido de cinc, sulfato de plomo, plomo amarillo, cinc amarillo, rojo de óxido de hierro (III), rojo de cadmio, azul ultramarino, azul de Prusia, verde de óxido de cromo, verde cobalto, ámbar, negro de titanio y negro de hierro sintético. Sin embargo, debe tenerse cuidado para evitar la migración y extracción de metales pesados en la aplicación alimentaria. En la realización preferida no se usan pigmentos que contengan un metal pesado seleccionado entre el grupo que consiste en arsénico, plomo, mercurio y cadmio. En una realización más preferida, no se usan pigmentos inorgánicos en la tinta de inyección, con la excepción de óxido de titanio y carbonato de calcio.

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

El tamaño medio en número de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 y 1 μm , más preferiblemente de entre 0,070 y 0,300 μm y particularmente preferiblemente de entre 0,080 y 0,200 μm . Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento no supera los 0,150 μm . Un tamaño de partícula medio inferior a 0,050 μm es menos deseable a causa de la disminución de la solidez a la luz, aunque lo es también porque las partículas de pigmento de tamaño muy reducido o las moléculas de pigmento individuales de las mismas siguen presentando la posibilidad de extracción en las aplicaciones de envasado de alimentos.

El tamaño de partícula medio en número de las partículas de pigmento se determina mejor con un Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta se diluye, por ejemplo, con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los ajustes de medición del BI90plus son: 5 ensayos a 23°C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

En el caso de una tinta blanca curable por radiación, se utiliza preferiblemente un pigmento con un índice de refracción superior a 1,60, preferiblemente superior a 2,00, más preferiblemente superior a 2,50 y lo más preferiblemente superior a 2,60. Los pigmentos blancos pueden emplearse individualmente o en combinación.

Preferiblemente se usa dióxido de titanio para el pigmento con un índice de refracción mayor de 1,60. El óxido de titanio se da en las formas cristalinas del tipo anatasa, del tipo rutilo y del tipo brookita. El tipo anatasa tiene una densidad relativamente baja y se muele fácilmente en partículas finas, mientras que el tipo rutilo tiene un índice de refracción relativamente alto y muestra una capacidad de recubrimiento alta. Cualquiera de estos se puede usar en esta invención. Se prefiere hacer el uso más posible de las características y hacer selecciones de acuerdo con el uso de las mismas. El uso del tipo anatasa que tiene una densidad baja y un tamaño de partícula pequeño pueden conseguir una estabilidad de dispersión, estabilidad de almacenamiento de la tinta y eyección superiores. Pueden usarse al menos dos formas cristalinas diferentes en combinación. El uso combinado del tipo anatasa y el tipo rutilo, que presenta un alto poder de coloración, puede reducir la cantidad total de óxido de titanio, conduciendo a una estabilidad durante el almacenamiento y un rendimiento de eyección de la tinta mejorados.

Para el tratamiento superficial del óxido de titanio, se aplica un tratamiento acuoso o un tratamiento en fase gas, y normalmente se emplea un agente de tratamiento de alúmina-sílice. Pueden emplearse óxido de titanio sin tratar, o

tratado con alúmina o tratado con sílice.

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

Generalmente, los pigmentos se estabilizan en el medio de dispersión usando agentes de dispersión, tales como dispersantes o tensioactivos poliméricos. Sin embargo, la superficie de los pigmentos puede modificarse para obtener los denominados pigmentos "autodispersables" o de "auto-dispersión", es decir, pigmentos que son dispersables en el medio de dispersión sin dispersantes.

El pigmento se usa preferiblemente en una dispersión de pigmento usada para preparar tintas en una cantidad del 10 al 40% en peso, más preferiblemente del 15 al 30% en peso con respecto al peso total de la dispersión de pigmento. En una tinta de inyección curable, el pigmento está presente preferiblemente en una cantidad del 0,1 al 20% en peso, preferiblemente del 1 al 10% en peso, con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Dispersantes poliméricos

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

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

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

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

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

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

Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:

- dispersantes DISPERBYK™ de BYK CHEMIE GMBH,
- dispersantes SOLSPERSE™ de LUBRIZOL,
- dispersantes TEGO™ DISPERS™ de EVONIK,
- dispersantes EDAPLAN™ de MÜNZING CHEMIE,
- dispersantes ETHACRYL™ de LYONDELL,
- dispersantes GANEX™ dispersants from ISP,
- dispersantes DISPEX™ y EFKA™ de BASF,

- dispersantes DISPONER™ de DEUCHEM.

Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos incluyen los dispersantes Solsperse™, de LUBRIZOL, los dispersantes Efka™, de BASF, y los dispersantes Disperbyk™, de BYK CHEMIE GMBH. Los dispersantes particularmente preferidos son Solsperse™ 32000, 35000 y 39000, de LUBRIZOL.

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

10 Sinergistas de dispersión

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

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

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

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

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

35 Inhibidores de polimerización

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

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

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

En una realización preferida, el inhibidor de polimerización es un inhibidor polimerizable que contiene preferiblemente uno o más grupos acrilato a fin de conseguir una buena reactividad.

55 Tensioactivos

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

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

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

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

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

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

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

Preparación de composiciones y tintas de inyección curables por radiación

25 El método de preparación de una composición curable por radiación de acuerdo con la presente invención consiste preferiblemente en mezclar: a) al menos un óxido de bisacilfosfina no polimerizable, no polimérico, b) al menos un monómero que comprende al menos un grupo viniléter y al menos un grupo polimerizable seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato y un grupo metacrilato, y c) al menos una tioxantona polimerizable o polimérica, con la condición de que si dicha al menos una tioxantona polimerizable o polimérica no contiene un grupo amina terciaria, la composición curable por radiación incluya además al menos un co iniciador de amina terciaria seleccionado del grupo que consta de etilhexil-4-dimetilaminobenzoato, un co iniciador polimerizable que contiene una amina terciaria y un co iniciador polimérico que contiene una amina terciaria.

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

Métodos de impresión por inyección de tinta

40 Un método de impresión por inyección de tinta según una realización preferida de la invención incluye los pasos de: (1) aplicar por chorro puntos de tinta en un sustrato de una tinta de inyección curable por radiación que comprende a) al menos un óxido de bisacilfosfina no polimerizable, no polimérico, b) al menos un monómero que comprende al menos un grupo viniléter y al menos un grupo polimerizable seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato y un grupo metacrilato, y c) al menos una tioxantona polimerizable o polimérica, con la condición de que si dicha al menos una tioxantona polimerizable o polimérica no contiene un grupo amina terciaria, la composición curable por radiación incluya además al menos un co iniciador de amina terciaria seleccionado del grupo que consta de etilhexil-4-dimetilaminobenzoato, un co iniciador polimerizable que contiene una amina terciaria y un co iniciador polimérico que contiene una amina terciaria, en el que dicho óxido de bisacilfosfina está presente en una concentración de no más del 4% en peso con respecto al peso total de las composiciones curables por radiación definidas anteriormente, y (2) curar al menos parcialmente los puntos de tinta aplicados por chorro. Dicho curado al menos parcial de la tinta de inyección curable por radiación se lleva a cabo preferiblemente utilizando uno o más LED UV.

Dispositivos de impresión por inyección de tinta

55 La composición o tinta de inyección curable por radiación puede eyectarse mediante uno o más cabezales de impresión, eyectando pequeñas gotas de una manera controlada a través de boquillas sobre un sustrato que se está moviendo con respecto al cabezal o a los cabezales de impresión.

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

65

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

Dispositivos de curado

La composición or tinta de inyección curable por radiación de acuerdo con la presente invención puede curarse exponiéndola a radiación actínica, preferiblemente radiación ultravioleta.

En la impresión por inyección de tinta, el medio de curado puede disponerse junto al cabezal de impresión de la impresora de inyección de tinta de forma que se desplace con él y la composición o tinta de inyección se exponga a la radiación de curado justo después de haber sido eyectada por chorro. Tal curado rápido a menudo se denomina "curado intermedio" y se utiliza para mejorar la calidad de imagen controlando el el tamaño de punto. Preferiblemente, tal medio de curado se compone de una o más lámparas LED UV. En esta configuración puede resultar complicado disponer otros tipos de medios de curado lo suficientemente pequeños para poder conectarse al cabezal de impresión y poder desplazarse con él. Por tanto, puede utilizarse una fuente de radiación fija, por ejemplo una fuente de radiación UV de curado, conectada a la fuente de radiación a través de un medio conductor de radiación flexible, como un haz de cable de fibra óptica o un tubo flexible con reflexión interna. Como alternativa, la radiación actínica puede suministrarse desde una fuente fija al cabezal de radiación, mediante una disposición de espejos, incluyendo un espejo sobre el cabezal de impresión.

La fuente de radiación puede ser también una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente a través del sustrato a curar y que puede ser adyacente a la trayectoria transversal del cabezal de impresión de manera que las filas posteriores de imágenes formadas por el cabezal de impresión se hacen pasar, paso a paso o continuamente, por debajo de dicha fuente de radiación.

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

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

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

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

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

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

Sustratos y envasado

5 No existen restricciones reales en cuanto al tipo de sustrato. Los sustratos pueden tener superficies cerámicas, metálicas, de madera, de papel o poliméricas para la impresión. El sustrato también puede imprimirse, por ejemplo, con una imprimación blanca o tinta. Sin embargo, las ventajas de las composiciones curables por radiación y el chorro de tinta de la invención pueden emplearse de manera especialmente ventajosa en sustratos para envases alimentarios o medicamentos. Se entiende que el envasado de alimentos también incluye el envasado de líquidos y bebidas tales como leche, agua, bebidas de cola, cerveza, aceites de origen vegetal y similares.

10 La invención se utiliza ventajosamente para proporcionar envases alimentarios, especialmente envases alimentarios 'primarios'. Un envase alimentario primario es el material con el que se rodea primero el producto y lo sujeta. Normalmente, es la unidad de distribución o de uso más pequeña y es el paquete que está en contacto directo con el contenido. Naturalmente, las composiciones curables por radiación y las tintas de inyección también pueden utilizarse en envases secundarios y terciarios por motivos de seguridad alimentaria. Un envase secundario está fuera del envase primario, y quizás se emplee para agrupar paquetes primarios. El envasado terciario se utiliza para el manejo de productos a granel, el almacenamiento en almacenes y el envío en medios de transporte. La forma más habitual de envase terciario es una carga unitaria con la que puede llenarse bien un contenedor.

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

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

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

30 Los sustratos pueden ser transparentes, translúcidos u opacos. Los sustratos opacos preferidos incluyen el denominado papel sintético, tal como los de la gama Synaps™ de Agfa-Gevaert, que son una lámina opaca de tereftalato de polietileno que tiene una densidad de 1,10 g/cm³ o superior.

35 No existen restricciones en cuanto a la forma del sustrato. Puede ser una lámina plana, tal como una hoja de papel o una película polimérica, o puede ser un objeto tridimensional tal como p. ej. una taza de café de plástico. El objeto tridimensional también puede ser un recipiente como una botella o un bidón para contener, por ejemplo, aceite, champú, insecticidas, pesticidas, disolventes, diluyente de pintura u otro tipo de líquidos.

40 En una realización preferida, el sustrato es un envase, más preferiblemente un envase para alimentos, tal como una envoltura para una barra de chocolate.

EJEMPLOS

45 Materiales

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

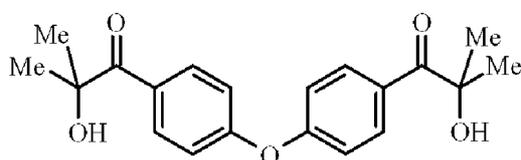
- 50 **PB15:4** es un pigmento C.I. Pigment Blue 15:4, para el cual se usó Sun Fast™ Blue 15:4 de SUN CHEMICAL.
PV19 es un pigmento C.I. Pigment Violet 19, para el cual se usó Sun Quindo™ Red 19 de SUN CHEMICAL.
PR57 es un pigmento C.I. Pigment Red 57.1, para el cual se usó Symyler™ Brilliant Carmine 6B350SD de SUN CHEMICAL.
55 **PY150** es un pigmento C.I. Pigment Yellow 150, para el cual se usó Cromophta™ Yellow LA2 de BASF.
SB550 es un pigmento de negro de humo, para el cual se usó Special Black™ 550 de EVONIK (DEGUSSA).
DB162 es una abreviatura usada para el dispersante polimérico Disperbyk™ 162, disponible en BYK CHEMIE GMBH, del cual se ha eliminado la mezcla de disolventes de acetato de 2-metoxi-1-metiltilo, xileno y acetato de n-butilo. El dispersante polimérico es un dispersante de poliéster-poliuretano a base de caprolactona y diisocianato de tolueno que tiene un valor amina de 13 mg KOH/g, un Mn de alrededor de 4.425 y un Mw de alrededor de 6.270.
60 **IC819** es un fotoiniciador de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, disponible bajo el nombre Irgacure™ 819 en BASF.
BHT es una abreviatura usada para 2,6-di-terc.butil-4-metilfenol (CASRN128-37-0) de ALDRICH CHEMICAL CO.
STAB UV10 es 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxisebacato, disponible bajo el nombre Irgastab™ UV 10 en BASF.
65 **EHA** es 2-etilhexil-4-dimetilaminobenzoato, disponible bajo el nombre Genocure™ EHA en RAHN.

INHIB es una mezcla que forma un inhibidor de polimerización que tiene una composición según la Tabla 3.

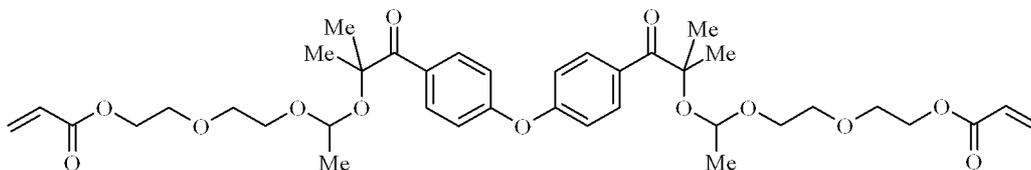
Tabla 3

Componente	% en peso
VEEA	82,4
Metoxifenol	4,0
BHT	10,0
Cupferron™ AL	3,6

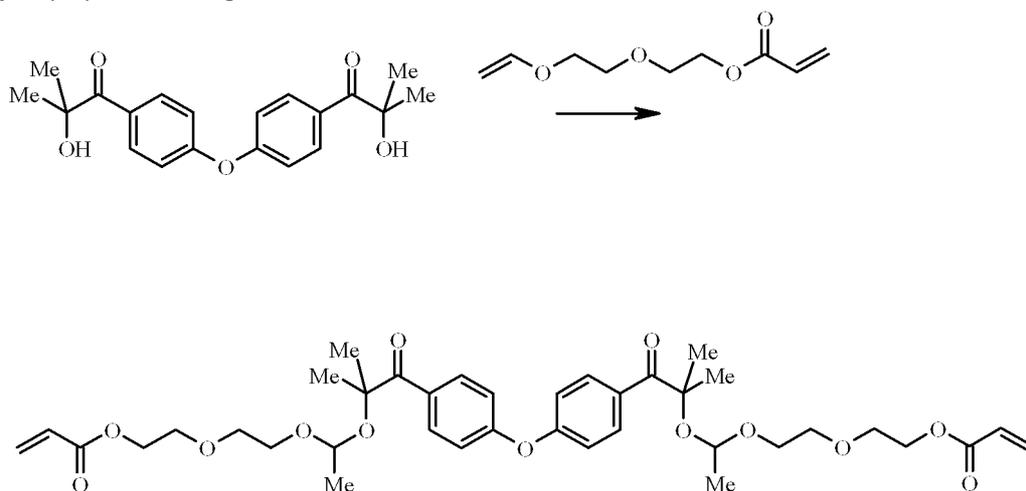
5 **Cupferron™ AL** es nitrosifenilhidroxilamina de aluminio de WAKO CHEMICALS LTD.
VEEA es acrilato de 2-(viniloxietoxi)etilo, un monómero difuncional disponible en Nippon Shokubai, Japón.
DPGDA es diacrilato de dipropilenglicol, disponible en SARTOMER.
 10 **Esacure™ KIP160** es una α -hidroxicetona difuncional, disponible en LAMBERTI, que tiene la siguiente estructura química:



15 **KIPVEEA** es un iniciador polimerizable de tipo Norrish I que tiene la siguiente estructura química:

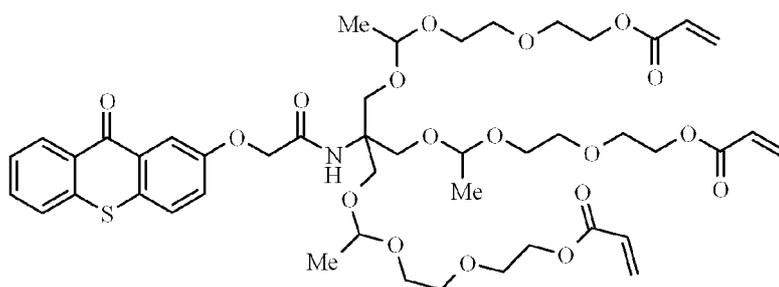


y se preparó como sigue:



20 Una mezcla de 119,75 g (0,350 mol) de Esacure™ KIP160, 380,10 g de VEEA y 1,54 g d BHT se calentó a 85°C. A continuación se añadieron 9,99 g de tosilato de poli(vinilpiridinio) y la reacción se dejó continuar durante 10 horas a 85°C. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y el catalizador se eliminó por filtración. La solución se usó como tal tanto en el conjunto de tintas de la presente invención como en el conjunto de tintas comparativo. La concentración se determinó por análisis $^1\text{H-NMR}$ de la solución. La concentración de iniciador era de 25 51,6% en peso.

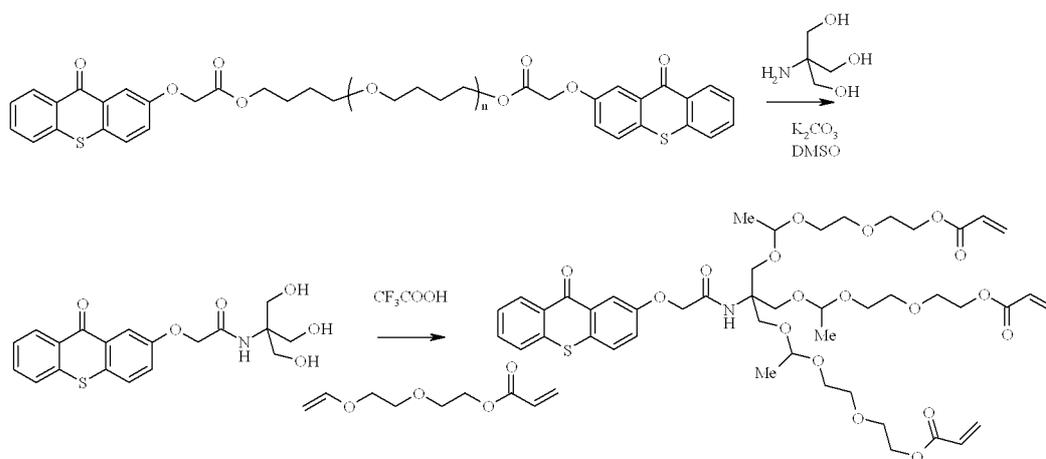
AXANTH es una tioxantona polimerizable según la Fórmula (AX-1):



Fórmula (AX-1).

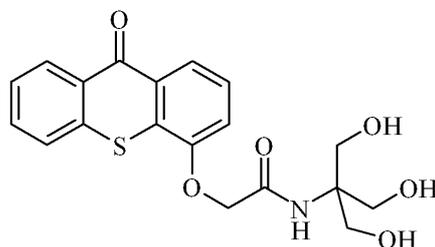
Este fotoiniciador se sintetizó como sigue:

5



Etapas 1: la aminólisis de Omnipol™ TX

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



20

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

Etapas 2: la adición a VEEA:

25

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

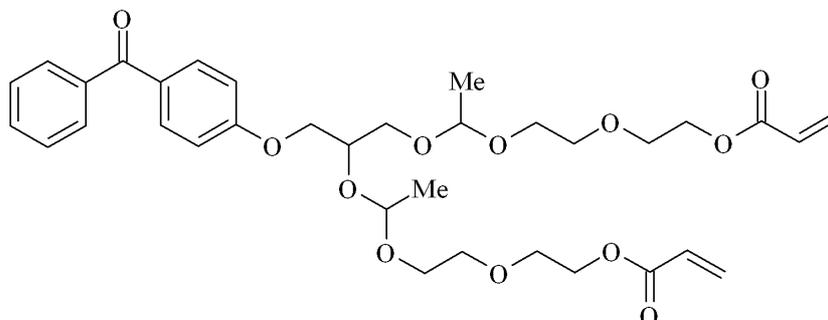
UV3510 es Byk™ UV3510, un poldimetilsiloxano modificado con poliéter, suministrado por BYK Chemie GmbH.

BYK™ 333 es un poldimetilsiloxano modificado con poliéter de BYK Chemie GmbH.

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

SR295 es tetraacrilato de pentaeritritol, disponible bajo el nombre Sartomer™ 295 en SARTOMER.

BP-1 V125420 es una solución al 30% en peso en VEEA de la benzofenona polimerizable según la Fórmula:



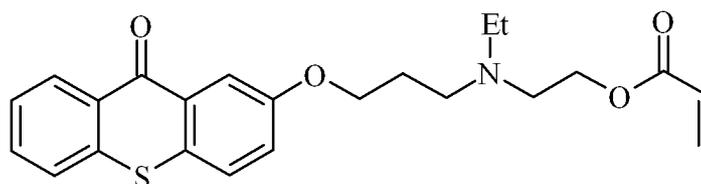
10

BP-1 se preparó según el documento **WO 2010/069758** (AGFA), véase la síntesis de INI-7.

Omnipol™ BP es una benzofenona polimérica, disponible en IGM Resins.

Genopol™ AB-1 es una amina terciaria polimérica, disponible en RAHN.

15 **TN-1b** es una tioxantona polimerizable que contiene una amina terciaria según la Fórmula:

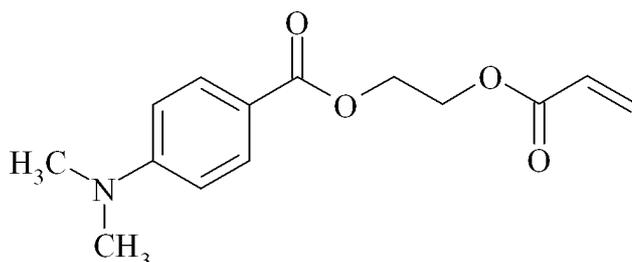


20

TN-1b se preparó según el documento **WO 2009/147057** (AGFA), véase la síntesis de INI-12.

EPD es etil-4-dimetilaminobenzoato, disponible bajo el nombre comercial de Genocure™ EPD en RAHN AG.

EPDPOL es un coiniador polimerizable que tiene la siguiente estructura:



25

y se preparó de la manera divulgada en el Ejemplo 1 del documento **EP 2033949 A** (AGFA).

Métodos de medición

30

1. Viscosidad

La viscosidad de la tinta de inyección se midió con un viscosímetro Brookfield DV-II+ a una temperatura de 25 °C a 12 rotaciones por minuto (RPM) usando un huso (*spindle*) CPE 40. Esto corresponde a una velocidad de cizallamiento de 90 s⁻¹.

35

La evaluación se realizó según un criterio descrito en la Tabla 4.

Tabla 4

Evaluación	Criterio
OK	≤ 50 mPa.s
No OK	> 50 mPa.s

2. Tensión superficial

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

3. Tamaño medio de partícula

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

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

3. Velocidad de curado por LED

20 Se recubrió un sustrato PET100 con una composición curable por radiación utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. La muestra recubierta se colocó sobre una cinta que transportó la muestra bajo un dispositivo de curado Phoseon™ Fire Line 125 LED que tiene una longitud de onda de salida de 395 nm, a una velocidad de 30 m/min aplicando una potencia de 4 W a una distancia de 4,5 mm del LED. La velocidad de curado se evaluó en función del daño visual ocasionado mediante el uso de un bastoncillo de algodón (Q-tip), según una puntuación de 0 (ningún daño visual) a 5 (eliminación total del recubrimiento).

25 La evaluación se realizó según un criterio descrito en la Tabla 5.

30

Tabla 5

Evaluación	Criterio
OK	puntuación de 0 y 1
No OK	puntuación de 3 a 5

4. Sustancias migrables

35 Antes del análisis, varias láminas de las muestras se apilaron y se almacenaron durante 10 días a 45°C con un peso de 60 Kg encima de ellas para imitar el repinte del lado impreso al lado con comida que puede darse en el apilado o la impresión de rodillo a rodillo de los impresos. Para el análisis se utilizó la muestra que estaba en el centro de la pila. En los experimentos de migración se utilizaron las células de extracción conformes a la norma EN 1186-1 (tipo de célula: B). Se cortaron dos círculos de 15 cm de diámetro de una muestra impresa. Los dos círculos se montaron en las células de extracción con el lado no recubierto en contacto con el disolvente de extracción. Las células se cerraron y llenaron con isoocetano como simulante alimentario. Las células se almacenaron durante 2 días a 20°C. El extracto se filtró con un filtro de 0,2 µm y se analizó por HPLC para cuantificar los diversos componentes de tinta.

40 Para realizar el método cromatográfico se utilizó una columna Altima™ C18 de 5 µm (150 x 3,2 mm) suministrada por Grace. Se utilizó un caudal de 0,5 ml/min a una temperatura de 40°C. Se utilizaron distintas secuencias de gradientes de HPLC para evitar errores en las cantidades detectadas de componentes de tinta debido a la superposición de picos. Las condiciones de gradiente y los disolventes utilizados se resumen en las Tablas 4 a 8. Se realizó una detección por array de diodos a 204 nm para los acrilatos y en los respectivos máximos de absorción específica de los distintos compuestos de tinta.

45 Se inyectaron 15 µL del extracto, y la concentración de los diversos componentes de tinta se determinó utilizando muestras de referencia. Se empleó el mismo volumen de inyección para todas las soluciones de referencia. En función del compuesto de tinta, se disolvieron entre 1 y 10 mg de estas soluciones de referencia en 50 ml de CH₃CN y se diluyeron a partir del mismo. Se establecieron líneas de calibración desde 5 ppb de comida hasta 100 ppb de comida. Cuando las calibraciones tuvieron un comportamiento lineal, se utilizó una calibración de un punto de 10 ppb

55

de comida.

Tabla 6

Tipo de disolvente	Disolvente
A	H ₂ O
B	CH ₃ CN
C	Agua destilada + 0,02 M KH ₂ PO ₄ pH = 2,5
D	40/60 H ₂ O/CH ₃ CN + 0,02 M KH ₂ PO ₄
E	40/60 H ₂ O/CH ₃ CN
F	10/90 H ₂ O/CH ₃ CN
G	CH ₃ OH

5

Tabla 7

Tiempo (min)	%A	%B
0	55	45
6	55	45
11	0	100
30	0	100
31	55	45
38	55	45

Tabla 8

Tiempo (min)	%A	%B
0	55	45
6	55	45
30	0	100
49	0	100
50	55	45
57	55	45

10

Tabla 9

Tiempo (min)	%C	%D	%E	%F
0	70	30	0	0
6	70	30	0	0
11	0	100	0	0
20	0	100	0	0
21	0	0	100	0
24	0	0	100	0
25	0	0	0	100
30	0	0	0	100
31	70	30	0	0

38	70	30	0	0
----	----	----	---	---

Tabla 10

Tiempo (min)	%A	%G
0	40	60
6	40	60
30	0	100
40	0	100
41	40	60
49	40	60

5 La evaluación se realizó según un criterio descrito en la Tabla 11.

Tabla 11

Evaluación	Criterio
OK	Por debajo de los umbrales de migración enumerados en el Anexo 6 de la Ordenanza suiza 817.023.21
No OK	Por encima de los umbrales de migración enumerados en el Anexo 6 de la Ordenanza suiza 817.023.21

10 5. Estabilidad de transporte

Se recubrió una película de PET de 50 µm de espesor revestida con un recubrimiento impermeabilizador de estireno-butadieno-estireno de 5 µm de espesor con dos muestras de una composición curable por radiación utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. Las muestras recubiertas se curaron usando un transportador Fusion DRSE-120 equipado de una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D).

15

Antes de recubrirla y curarla, una de las composiciones curables por radiación se almacenó primero durante 7 días a 60°C y luego durante 7 días a 8°C. Este almacenamiento fue una simulación de las temperaturas que pueden darse durante el transporte. Las propiedades de la velocidad de curado por LED y de las sustancias migrables se compararon para ambas muestras.

20

La evaluación se realizó según un criterio descrito en la Tabla 12.

Tabla 12

25

Evaluación	Criterio
OK	No diferencia o pequeña diferencia en propiedades
No OK	Gran diferencia en propiedades

6. Olor

Se recubrió un sustrato PET100 con una composición curable por radiación utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. La muestra recubierta se colocó sobre una cinta que transportó la muestra dos veces bajo un dispositivo de curado Phoseon™ Fire Line 125 LED que tiene una longitud de onda de salida de 395 nm, a una velocidad de 30 m/min aplicando una potencia de 12 W a una distancia de 4,5 mm del LED. Se cortó una muestra de 4,5 cm x 7 cm en piezas de alrededor de 1 cm² que a continuación se almacenaron en una botella de vidrio cerrada durante 2 horas a temperatura ambiente. Se abrió la botella tras 18 horas y un panel de cuatro personas evaluó el olor según los criterios descritos en la Tabla 13.

30

35

Table 13

Evaluación	Criterio
------------	----------

0	Ningún olor
1	Casi ningún olor
2	Débil olor
3	Olor claramente distinguible
4	Fuerte olor

Se tomó un promedio de las evaluaciones indicadas por el panel de cuatro personas.

EJEMPLO 1

5 Este ejemplo ilustra un conjunto de tintas de inyección CMYK de baja migración que tienen composiciones curables por radiación de acuerdo con la presente invención.

Preparation de tintas de inyección curables por radiación

10 Primero se prepararon las dispersiones de pigmento concentradas CPC-1, CPM-1, CPM-2, CPY-1 y CPK-1.

Preparación de la dispersión concentrada de pigmento cian CPC-1

15 Se preparó una solución al 30% en peso de DB162 en VEEA. A una mezcla de 16 kg de VEEA, 25 kg de la solución de DB162 y 50 g de STAB UV10 se le añadieron 7,5 kg de PB15:4, con agitación en un dispersador DISPERLUX™. Se continuó agitando durante 30 minutos. A continuación se conectó el recipiente a un molino de tipo Dynamill™ KD6 de la empresa Willy A. Bachofen (Suiza) precargado con 1,5 kg de VEEA y relleno en un 52% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). La mezcla se hizo circular sobre el molino durante un tiempo de residencia de 22,5 minutos a una tasa de flujo de 1,5 l/minuto y a una velocidad de rotación en el molino de alrededor de 16 m/s. Tras la molienda, se descargó la dispersión y se filtró a través de un filtro 1 µm Whatman™. La dispersión de pigmento concentrada resultante CPC-1 según la Tabla 14 tenía un tamaño medio de partícula de 88 nm y una viscosidad de 77 mPa.s, medida a 25°C usando un Haake™ Rotovisco a una velocidad de cizallamiento de 10 s⁻¹.

25

Tabla 14

Componente	% en peso
PB15:4	15,0
DB162	15,0
STAB UV10	0,1
VEEA	69,9

Preparación de la dispersión concentrada de pigmento magenta CPM-1

30 Se preparó una solución al 30% en peso de DB162 en VEEA. A una mezcla de 26,5 kg de VEEA, 40 kg de la solución de DB162 y 800 g de INHIB se le añadieron 12 kg de PV19, con agitación en un dispersador DISPERLUX™ (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). Se continuó agitando durante 30 minutos. A continuación se conectó el recipiente a un molino de tipo DYNO™-MILL ECM Pilot de la empresa Willy A. Bachofen (Suiza) precargado con VEEA y relleno en un 42% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). La mezcla se hizo circular sobre el molino durante un tiempo de residencia de 35 minutos a una tasa de flujo de 8 l/minuto y a una velocidad de rotación en el molino de alrededor de 15 m/s. Durante el procedimiento de molienda completo, el contenido del molino se enfrió para mantener la temperatura por debajo de 40°C. Tras la molienda, se descargó la dispersión y se filtró a través de un filtro 1 µm Whatman™. La dispersión de pigmento concentrada resultante CPM-1 según la Tabla 15 tenía un tamaño medio de partícula de 139 nm y una viscosidad de 77 mPa.s, medida a 25°C usando un Haake™ Rotovisco a una velocidad de cizallamiento de 10 s⁻¹.

40

Tabla 15

Componente	% en peso
PV19	15,0
DB162	15,0

ES 2 677 646 T3

INHIB	1,0
VEEA	69,0

Preparación de la dispersión concentrada de pigmento magenta CPM-2

5 Se preparó una solución al 30% en peso de DB162 en VEEA. A una mezcla de 26,5 kg de VEEA, 40 kg de la solución de DB162 y 800 g de INHIB se le añadieron 12 kg de PR57, con agitación en un dispersador DISPERLUX™ (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). Se continuó agitando durante 30 minutos. A continuación se conectó el recipiente a un molino de tipo DYNO™-MILL ECM Pilot de la empresa Willy A. Bachofen (Suiza) precargado con VEEA y relleno en un 42% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). La mezcla se hizo circular sobre el molino durante un tiempo de residencia de 35 minutos a una tasa de flujo de 8 l/minuto y a una velocidad de rotación en el molino de alrededor de 15 m/s. Durante el procedimiento de molienda completo, el contenido del molino se enfrió para mantener la temperatura por debajo de 40°C. Tras la molienda, se descargó la dispersión y se filtró a través de un filtro 1 µm Whatman™. La dispersión de pigmento concentrada resultante CPM-2 según la Tabla 16 tenía un tamaño medio de partícula de 116 nm y una viscosidad de 171 mPa.s, medida a 25°C usando un Haake™ Rotovisco a una velocidad de cizallamiento de 10 s⁻¹.

Tabla 16

Componente	% en peso
PR57	15,0
DB162	15,0
INHIB	1,0
VEEA	69,0

20 Preparación de la dispersión concentrada de pigmento amarilla CPY-1

5 Se preparó una solución al 30% en peso de DB162 en VEEA. A una mezcla de 16 kg de VEEA, 25 kg de la solución de DB162 y 500 g de INHIB se le añadieron 7,5 kg de PY150, con agitación en un dispersador DISPERLUX™ (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). Se continuó agitando durante 30 minutos. A continuación se conectó el recipiente a un molino de tipo DYNO™-MILL ECM Pilot de la empresa Willy A. Bachofen (Suiza) precargado con VEEA y relleno en un 42% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). La mezcla se hizo circular sobre el molino durante un tiempo de residencia de 25 minutos a una tasa de flujo de 8 l/minuto y a una velocidad de rotación en el molino de alrededor de 15 m/s. Durante el procedimiento de molienda completo, el contenido del molino se enfrió para mantener la temperatura por debajo de 40°C. Tras la molienda, se descargó la dispersión y se filtró a través de un filtro 1 µm Whatman™. La dispersión de pigmento concentrada resultante CPY-1 según la Tabla 17 tenía un tamaño medio de partícula de 156 nm y una viscosidad de 168 mPa.s, medida a 25°C usando un Haake™ Rotovisco a una velocidad de cizallamiento de 10 s⁻¹.

Tabla 17

Componente	% en peso
PY150	15,0
DB162	15,0
INHIB	1,0
VEEA	69,0

Preparación de la dispersión concentrada de pigmento negra CPK-1

40 Se preparó una solución al 30% en peso de DB162 en VEEA. Se añadió 1% en peso de INHIB. A una mezcla de 1,95 kg de VEEA, 2,5 kg de la solución de DB162 y 50 g de INHIB se le añadieron 1,103 kg de SB550 y 0,397 kg de PB15:4, con agitación en un dispersador DISPERLUX™ (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). Se continuó agitando durante 30 minutos. A continuación se conectó el recipiente a un molino de tipo DYNO™-MILL ECM Pilot de la empresa Willy A. Bachofen (Suiza) precargado con 1,5 kg de acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)-etilo y relleno en un 42% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). La mezcla se hizo circular sobre el molino durante un tiempo de residencia de 3 horas y 55 minutos a una tasa de flujo de 1,5 l/minuto y a una velocidad de rotación en el molino de alrededor de 13 m/s. Durante el procedimiento

de molienda se añadieron 2,5 kg más de la solución de DB162. Durante el procedimiento de molienda completo, el contenido del molino se enfrió para mantener la temperatura por debajo de 40°C. Tras la molienda, se descargó la dispersión y se filtró a través de un filtro 1 µm Whatman™. La dispersión de pigmento concentrada resultante CPK-1 según la Tabla 18 tenía un tamaño medio de partícula de 105 nm y una viscosidad de 87 mPa.s, medida a 25°C usando un Haake™ Rotovisco a una velocidad de cizallamiento de 10 s⁻¹.

Tabla 18

Componente	% en peso
SB550	11
PB15:4	4
DB162	15
INHIB	1
VEEA	69

Se prepararon las tintas de inyección curables por radiación INK-C, INK-M, INK-Y y INK-K combinando las dispersiones de pigmento concentradas preparadas anteriormente CPC-1, CPM-1, CPM-2, CPY-1 y CPK-1 con los componentes de tinta según la Tabla 19. El porcentaje en peso (% en peso) de cada componente de tinta está basado en el peso total de la tinta de inyección.

Tabla 19

% en peso de:	INK-C	INK-M	INK-Y	INK-K
CPC-1	16,0	---	---	---
CPM-1	---	15,3	---	2,7
CPM-2	---	3,1	---	---
CPY-1	---	---	18,0	---
CPK-1	---	---	---	14,2
VEEA	58,1	55,7	56,1	57,2
KIPVEEA	9,8	9,8	9,8	9,8
AXANTH	10,6	10,6	10,6	10,6
IC819	2,5	2,5	2,5	2,5
EHA	1,0	1,0	1,0	1,0
BHT	1,0	1,0	1,0	---
STAB UV10	---	---	---	1,0
UV3510	1,0	1,0	1,0	1,0
Viscosidad (mPa.s)	5,6	5,9	5,9	5,8
Tamaño medio de partícula (nm)	113	160	169	119

Las tintas del conjunto de tintas de inyección CMYK de la Tabla 19 se usaron para imprimir las imágenes de color Impresión 1 a Impresión 4 mediante una impresora de inyección de tinta utilizando cabezales de impresión de tipo KJ4A de Kyocera en una película de PET de 50 µm de espesor revestida con un recubrimiento impermeabilizador de estireno-butadieno-estireno de 5 µm de espesor. Las imágenes de color eran una imagen de ensayo de migración que consiste en un patrón de mosaico compuesto de cuadrados de 4 mm x 4 mm. Un tercio de los cuadrados son "negros", un tercio son "grises" y los demás cuadrados son "verdes". En la Tabla 20 se muestra la carga de tinta para cada cuadrado del patrón de mosaico tras el ripeado (*ripping*).

Tabla 20

Cuadrado	mL ink/m ²				
	INK-C	INK-M	INK-Y	INK-K	Total
Cuadrado negro	---	---	---	6,19	6,19
Cuadrado gris	2,02	2,02	2,02	0,34	6,40
Cuadrado verde	6,19	---	6,19	2,00	14,38

5 Los cuadrados "negros" representan una carga de tinta de 6,19 ml/m². La carga de tinta media total es de 8,99 ml/m².

La impresión por inyección de tinta se lleva a cabo utilizando uno o más de los sistemas de curado como mencionados en la Tabla 22.

10 El tratamiento de curado intermedio mediante LEDs de tipo Integration Technology UV que emitan a 395 nm se lleva a cabo a una distancia de 3 mm y a una velocidad de 50 m/min. Se posiciona un LED UV directamente detrás del cabezal de impresión usado para cada tinta de inyección. La dosis recibida por el tratamiento de curado intermedio se midió utilizando un EIT Powerpuck™ II serial #16506. En la Tabla 21 se muestran las dosis recibidas.

15 **Tabla 21**

Tratamiento	Dosis (mJ/cm ²)
Curado intermedio INK-C	11
Curado intermedio INK-M	9
Curado intermedio INK-Y	11
Curado intermedio INK-K	12

20 El sistema de curado de DPL (Danish Process Light) fue equipado con bombillas D a vapor de mercurio dopadas con hierro (bombillas Alpha-Cure AC5548) y se usó moviendo las impresiones sobre una cinta ubicada debajo las bombillas D a vapor de mercurio dopadas con hierro en 2 pasadas a 50 m/min y 2 pasadas a 20 m/min.

25 El curado Fusion se lleva a cabo haciendo pasar las impresiones dos veces bajo un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D) a una velocidad de cinta de 20 m/min y a la potencia máxima de la lámpara.

La dosis recibida por las impresiones durante un tratamiento de curado de DPL y/o un tratamiento de curado Fusion se midió utilizando un Power Puck® de EIT con n° de serie 8651.

30 **Tabla 22**

Impresión	Curado intermedio	Curado DPL	Curado Fusion	Dosis total recibida por la impresión
Impresión 1	No	Sí	Sí	3196 mJ/cm ²
Impresión 2	Sí	Sí	Sí	3239 mJ/cm ²
Impresión 3	No	Sí	No	801 mJ/cm ²
Impresión 4	Sí	Sí	No	844 mJ/cm ²

35 Antes del análisis, varias láminas de las muestras se apilaron y se almacenaron durante 10 días a 45 °C con un peso de 60 Kg encima de ellas para imitar el repinte del lado impreso al lado con comida que puede darse en el apilado o la impresión de rodillo a rodillo de los impresos. Para el análisis se utilizó la muestra que estaba en el centro de la pila. A continuación se evaluaron las impresiones curadas Impresión 1 a Impresión 4 para comprobar la presencia de sustancias migrables.

40 No pudo detectarse ninguno de los ingredientes usados en los dispersantes de pigmento de color concentrados. En la Tabla 23 se muestra la cantidad detectada de los demás componentes de tinta con los cuales se mezclaron las dispersiones de pigmento de color concentradas. El límite alimentario se basa los umbrales de migración que se

enumeran en el Anexo 6 de la Ordenanza suiza 817.023.21.

Tabla 23

Componente de tinta	Límites alimentarios	ppb detectado en			
		Impresión 1	Impresión 2	Impresión 3	Impresión 4
VEEA	< 10 ppb	0	0	9	0
KIPVEEA	< 10 ppb	0	0	0	0
AXANTH	< 10 ppb	0	0	0	0
IC819	< 3.3 ppm	0	0	12	106
EHA	< 5 ppm	28	103	750	862
BHT	< 3 ppm	68	371	881	1341
STAB UV10	< 10 ppb	0	0	0	0

5 Debería resultar evidente por la Tabla 23 que todas las impresiones realizadas con el conjunto de tintas de inyección CMYK cumplen con los límites de migración alimentaria requeridos para tintas de baja migración.

EJEMPLO 2

10 Este ejemplo ilustra el efecto de variaciones en la composición de tinta.

Preparación de tintas de inyección curables por radiación

15 Se preparó una dispersión de pigmento concentrada CPC-2 de exactamente la misma manera que las dispersiones de pigmento concentradas CPC-2 del EJEMPLO 1, con la excepción de que el monómero VEEA fue sustituido por DPGDA. La dispersión de pigmento concentrada CPC-2 tenía un tamaño medio de partícula de 100 nm y una viscosidad de 250 mPa.s, medida a 25°C utilizando un Haake™ Rotovisco a una velocidad de cizallamiento 10 s⁻¹

20 Las dispersiones de pigmento concentradas CPC-1 y CPC-2 se combinaron con los componentes de tinta según la Tabla 24 y la Tabla 25 para preparar las tintas de inyección curables por radiación de la presente invención I-1 a I-6 y las tintas de inyección curables por radiación comparativas C-1 a C-6. El porcentaje en peso (% en peso) de cada componente de tinta está basado en el peso total de la tinta de inyección.

25 **Tabla 24**

% en peso de	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6
CPC-1	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00
CPC-2	---	---	---	---	---	---
IC819	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
TPO	---	---	---	---	---	---
AXANTH	25,00	25,00	---	---	25,00	---
TN-1b	---	---	---	---	---	15,50
Omnipol™ TX	---	---	5,00	5,00	---	---
BP-1	---	---	---	---	---	---
Omnipol™ BP	---	---	---	---	---	---
Genopol™ AB-1	3,00	---	3,00	---	---	---
EHA	---	---	---	---	3,00	---
EPDPOL	---	3,00	---	3,00	---	---
EPD	---	---	---	---	---	---
VEEA	37,97	37,97	57,97	37,97	37,97	50,47

DPGDA	---	---	---	---	---	---
SR295	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
BYKTM 333	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
INHIB	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Tabla 25

% en peso de	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
CPC-1	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	---
CPC-2	---	---	---	---	---	23,00
IC819	5,00	---	3,00	3,00	3,00	3,00
TPO	---	3,00	---	---	---	---
AXANTH	25,00	25,00	---	---	25,00	---
TN-1b	---	---	---	---	---	---
Omnipol™ TX	---	---	---	---	---	5,00
BP-1	---	---	12,50	---	---	---
Omnipol™ BP	---	---	---	5,00	---	---
Genopol™ AB-1	3,00	3,00	3,00	3,00	---	3,00
EHA	---	---	---	---	---	---
EPDPOL	---	---	---	---	---	---
EPD	---	---	---	---	3,00	---
VEEA	35,97	37,97	50,47	57,97	37,97	---
DPGDA	---	---	---	---	---	57,97
SR295	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
BYKTM 333	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
INHIB	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

5 Evaluación y resultados

Las tintas de inyección curables por radiación I-1 a I-6 y C-1 a C-6 tenían todas una tensión superficial de menos de 35 mN/m a 25°C.

10 Se recubrió una película PET de espesor de 50 µm revestida con un recubrimiento impermeabilizador de estireno-butadieno-estireno de 5 µm de espesor con las tintas de inyección curables por radiación I-1 a I-6 y C-1 a C-6 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. Para el análisis de la migración se curaron todas las muestras recubiertas utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D).
15 Se hicieron pasar las muestras bajo la lámpara una vez a una velocidad de cinta de 20 m/min y a la potencia máxima de la lámpara.

Las muestras recubiertas se evaluaron para comprobar el olor, la viscosidad a 25°C y a 45°C, la velocidad de curado por LED, las sustancias migrables y la estabilidad de transporte. Antes del análisis de la migración, varias láminas de las muestras se apilaron y se almacenaron durante 10 días a 45°C con un peso de 60 Kg encima de ellas para imitar
20 el repinte del lado impreso al lado con comida que puede darse en el apilado o la impresión de rodillo a rodillo de los impresos. Para el análisis se utilizó la muestra que estaba en el centro de la pila. Los resultados se muestran en la Tabla 26.

Tabla 26

Tinta de inyección	Olor	Viscosidad		Velocidad de curado	Sustancias migrables	Estabilidad de transporte
		25°C	45°C			

I-1	1,4	OK	7,9 mPa.s	OK	OK	OK
I-2	1,8	OK	6,9 mPa.s	OK	OK	OK
I-3	1,4	OK	9,5 mPa.s	OK	OK	OK
I-4	1,1	OK	6,1 mPa.s	OK	OK	OK
I-5	1,8	OK	7,2 mPa.s	OK	OK	OK
I-6	2,3	OK	6,6 mPa.s	OK	OK	OK
C-1	1,6	OK	8,5 mPa.s	OK	OK	No OK
C-2	1,4	OK	7,9 mPa.s	OK	No OK	OK
C-3	3,0	OK	7,9 mPa.s	No OK	No OK	OK
C-4	1,4	OK	6,3 mPa.s	No OK	No OK	OK
C-5	2,4	OK	7,1 mPa.s	OK	No OK	OK
C-6	2,5	OK	12,5 mPa.s	OK	No OK	OK

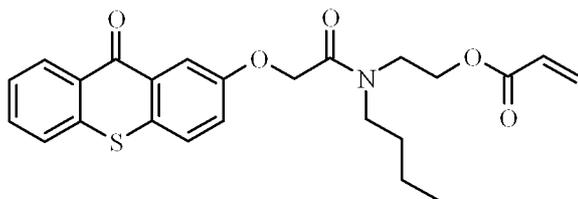
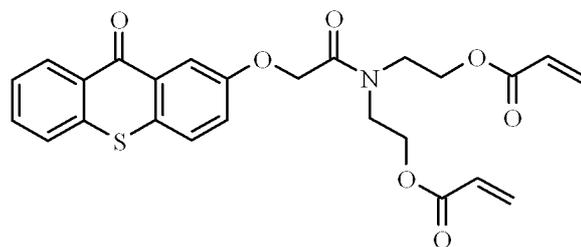
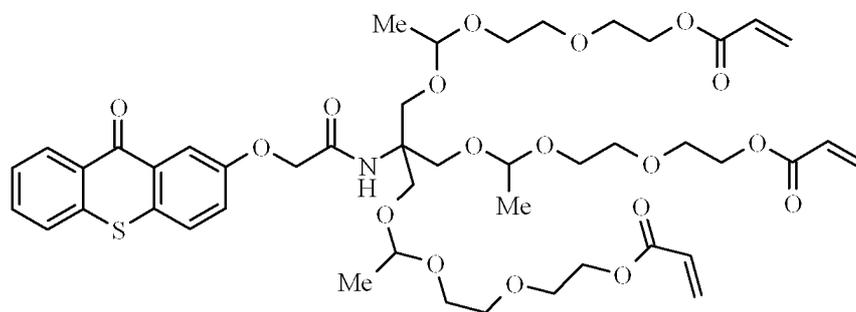
Debería resultar evidente por la Tabla 26 que las tintas de inyección curables por radiación I-1 a I-6 presentaron una buena velocidad de curado por LEDs UV, al tiempo que satisfacen los requisitos de seguridad alimentaria para sustancias migrables. Además, el rendimiento de las tintas de inyección curables por radiación I-1 a I-6 no experimento cambios por las variaciones de las temperaturas altas y bajas, a diferencia de la tinta de inyección curable por radiación C-1. Las tintas de inyección curables por radiación I-1 a I-6 también presentaron un olor aceptable tras el curado LED, mostrando la tinta de inyección curable por radiación I-6 que preferiblemente la tinta de inyección contiene un iniciador de amina terciaria separado. Las tintas de inyección curables por radiación I-2 y I-3 a I-6 satisfacen los requisitos para la multitud de tintas de inyección de la reivindicación 1.

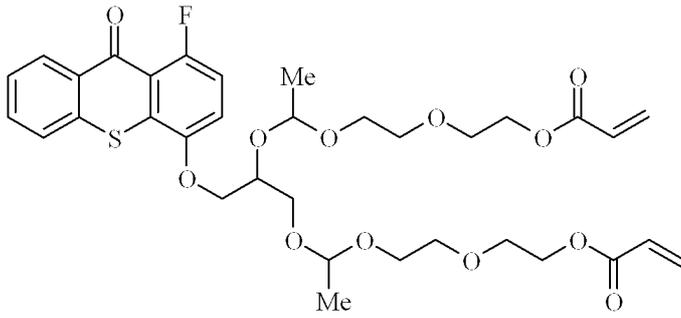
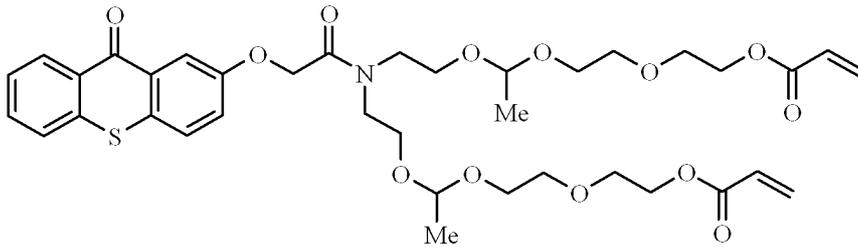
5

10

REIVINDICACIONES

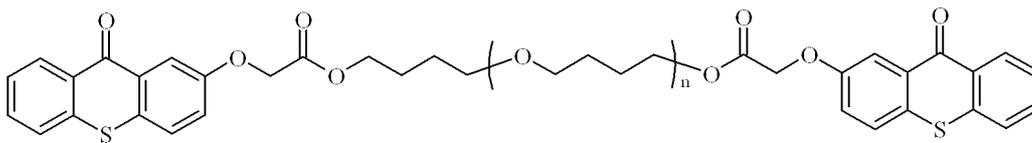
- 5 1. Conjunto de tintas de inyección curables por radiación que incluye una multitud de tintas de inyección que tienen una viscosidad de no más de 50 mPa.s a 25°C y a una velocidad de cizallamiento de 90 s⁻¹, y que incluye:
- 10 a) al menos un óxido de bisacilfosfina no polimerizable, no polimérico que está presente en una concentración de no más del 4,0% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación,
- 10 b) al menos un monómero que comprende al menos un grupo viniléter y al menos un grupo polimerizable seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato y un grupo metacrilato, y
- 15 c) al menos una tioxantona polimerizable o polimérica, con la condición de que, si dicha al menos una tioxantona polimerizable o polimérica no contiene un grupo amina terciaria, la tinta de inyección curable por radiación incluya además al menos un coiniador de amina terciaria seleccionado del grupo que consta de etilhexil-4-dimetilaminobenzoato y un coiniador polimerizable que contiene una amina terciaria.
- 20 2. Conjunto de tintas de inyección curables por radiación según la reivindicación 1, en el que dicha al menos una tioxantona polimerizable o polimérica está presente en una cantidad de al menos el 2% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación.
- 20 3. Conjunto de tintas de inyección curables por radiación según la reivindicación 1 o 2, en el que dicho al menos un óxido de bisacilfosfina no polimerizable, no polimérico se selecciona del grupo que consta de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina y óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfina.
- 25 4. Conjunto de tintas de inyección curables por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho al menos un coiniador polimerizable que contiene una amina terciaria incluye uno o más grupos 4-dialquilaminobenzoato.
- 30 5. Conjunto de tintas de inyección curables por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha al menos una tioxantona polimerizable o polimérica se selecciona del grupo que consta de:



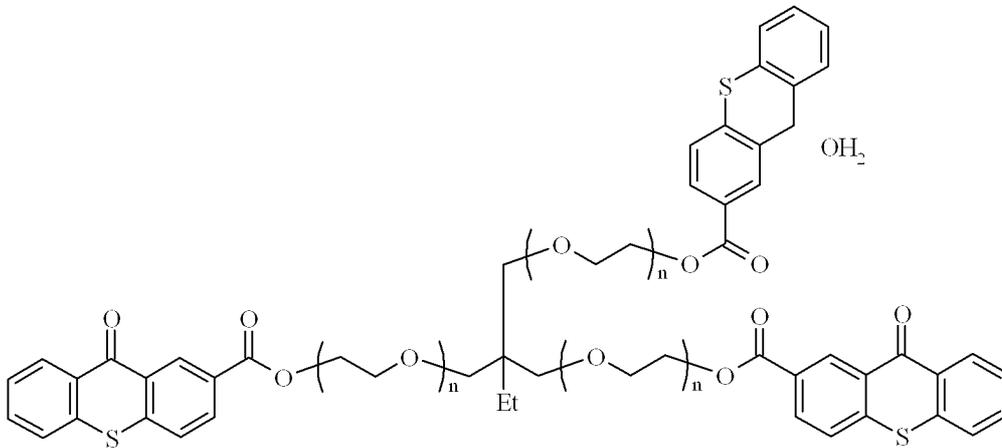


5

n-allitioxantona-3,4-dicarboximida,



siendo n igual a 2 a 4 de promedio, y

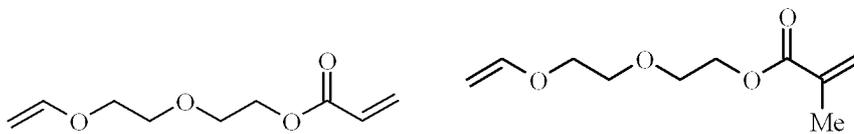


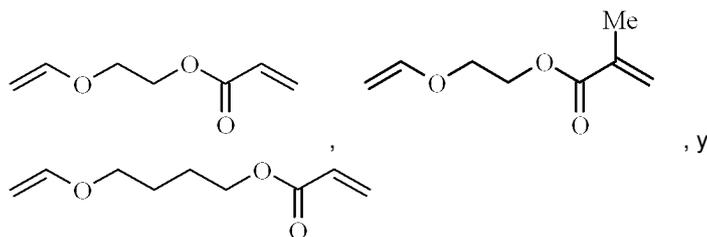
10

con un peso molecular Mw inferior a 1.000.

15

6. Conjunto de tintas de inyección curables por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho al menos un monómero que comprende al menos un grupo viniléter y al menos un grupo polimerizable seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato y un grupo metacrilato se selecciona del grupo que consta de:





- 5 7. Conjunto de tintas de inyección curables por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la tinta de inyección curable por radiación incluye al menos un monómero seleccionado del grupo que consta de N-vinilcaprolactama, acrilato de fenoxietilo, diacrilato de dipropilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, tetraacrilato de pentaeritrol y acrilato formal de trimetilolpropano cíclico.
- 10 8. Conjunto de tintas de inyección curables por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la multitud de tintas de inyección incluye una composición polimerizable que consta esencialmente de:
- 15 a) 25-100% en peso de acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)-etilo,
 b) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables A seleccionados del grupo que consta de acrilatos monofuncionales y acrilatos difuncionales, y
 c) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables B seleccionados del grupo que consta de acrilatos trifuncionales, acrilatos tetrafuncionales, acrilatos pentafuncionales y acrilatos hexafuncionales, con la condición de que si el porcentaje en peso de los compuestos A es > 24% en peso, el porcentaje en peso de los compuestos B sea > 1% en peso, y en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) de A y B están basados en el peso total de la composición polimerizable.
- 20 9. Envase que contiene en su superficie exterior una capa curada imprimida por inyección de tinta utilizando el conjunto de tintas de inyección curables por radiación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 25 10. Método de preparación de un conjunto de tintas de inyección curables por radiación que incluye una multitud de tintas de inyección que tienen una viscosidad de no más de 50 mPa.s a 25°C y a una velocidad de cizallamiento de 90 s⁻¹, mezclando para una multitud de tintas de inyección:
- 30 a) al menos un óxido de bisacilfosfina no polimerizable, no polimérico,
 b) al menos un monómero que comprende al menos un grupo viniléter y al menos un grupo polimerizable seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato y un grupo metacrilato, y
 c) al menos una tioxantona polimerizable o polimérica, con la condición de que, si dicha al menos una tioxantona polimerizable o polimérica no contiene un grupo amina terciaria, la tinta de inyección curable por radiación incluya además al menos un iniciador de amina terciaria seleccionado del grupo que consta de etilhexil-4-dimetilaminobenzoato y un iniciador polimerizable que contiene una amina terciaria, en el que dicho al menos un óxido de bisacilfosfina no polimerizable, no polimérico está presente en una concentración de no más del 4% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación.
- 35 11. Uso de un conjunto de tintas de inyección curables por radiación como se ha definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la impresión por inyección de tinta sobre un sustrato.
- 40 12. Uso según la reivindicación 11, en el que el sustrato se selecciona del grupo que consta de polietileno, polipropileno, policarbonato, policloruro de vinilo, poliésteres como el tereftalato de polietileno (PET), el naftalato de polietileno (PEN) y la polilactida (PLA), la poliimida y papel recubierto con resina.
- 45 13. Uso según la reivindicación 11 o 12, en el que el sustrato es un envase.
14. Uso según la reivindicación 13, en el que el envase es un envase para alimentos.
15. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que la imagen se cura al menos parcialmente mediante uno o más LED UV.