



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112016005807-0 B1



(22) Data do Depósito: 16/09/2014

(45) Data de Concessão: 22/03/2022

(54) Título: COMPOSIÇÕES CURÁVEIS POR RADIAÇÃO PARA EMBALAGENS DE ALIMENTOS

(51) Int.Cl.: C09D 11/101; C09D 11/322; C09D 11/324; C09D 11/40.

(30) Prioridade Unionista: 16/09/2013 EP 13184521.6.

(73) Titular(es): AGFA NV.

(72) Inventor(es): JOHAN LOCCUFIER; ROEL DE MONDT.

(86) Pedido PCT: PCT EP2014069693 de 16/09/2014

(87) Publicação PCT: WO 2015/036615 de 19/03/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/03/2016

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES CURÁVEIS POR RADIAÇÃO PARA EMBALAGENS DE ALIMENTOS. Expõe-se um conjunto de tintas para jato de tinta curáveis por radiação que inclui pelo menos uma tinta de jato de tinta curável por radiação de cor ciano, uma tinta de jato de tinta curável por radiação de cor magenta, uma tinta de jato de tinta curável por radiação de cor amarela e uma tinta de jato de tinta curável por radiação preta, em que cada uma das tintas de jato de tinta curável por radiação ciano, a tinta de jato de tinta curável por radiação magenta, a tinta de jato de tinta curável por radiação amarela e a tinta de jato de tinta curável por radiação preta é compreendida por uma composição curável por radiação que é dotada de uma viscosidade de não mais do que 50 mPa.s sob 25°C e uma taxa de cisalhamento de 90 s⁻¹ contém: a) pelo menos um óxido de bisacilofosfina não polimérico e não polimerizável presente em uma concentração de não mais do que 4,0%, em peso, com base no peso total da composição curável por radiação; b) pelo menos um monômero que compreende pelo menos um grupo de éter de vinil e pelo menos um (...).

COMPOSIÇÕES CURÁVEIS POR RADIAÇÃO PARA EMBALAGENS DE ALIMENTOS

Campo técnico

[0001] Refere-se a presente invenção a uma composição curável por radiação para a impressão de embalagens, mais especificamente para a impressão digital de alta velocidade de embalagens de alimentos.

Técnica Anterior

[0002] Os sistemas de impressão, tais como ofsete e flexografia, estão sendo cada vez mais substituídos nas aplicações para aplicações em embalagens pelos sistemas de impressão por jato de tinta industrial devido à sua flexibilidade em uso, por exemplo, impressão de dados variáveis permitindo mudanças de publicidade de última hora na embalagem, e devido à sua confiabilidade aumentada, permitindo a sua inclusão em linhas de produção. As tintas de jato de tinta curáveis por radiação são particularmente preferidas pelo fato de que imagens de alta qualidade podem ser impressas em receptores não absorventes de tinta, tais como materiais para embalagens plásticas.

[0003] A alta confiabilidade de impressão por jato de tinta em embalagens de alimentos não só é necessária por razões de produtividade em um ambiente industrial, mas também por razões de segurança dos alimentos. A Associação Européia de Tintas de Impressão (EuPIA) dispõe de diretrizes GMP para tintas de impressão de embalagens de alimentos. Na Europa, a maior parte da atenção hoje está sendo direcionada para a legislação suíça ("Decreto sobre materiais e objetos em contacto com alimentos" ["Ordinance on Materials and Articles in Contact with Food"], SR 817.023.21), promulgando uma lista positiva de compostos. A US Food and Drug Administration (FDA) adota o princípio de não-migração e, por essa razão, não

impõe orientações específicas sobre tintas, exceto para o contacto direto com alimentos. Uma figura chave no nível de migração e / ou compensação permissível para os compostos de tinta é de 10 mg / 6 dm (6 dm² é a área de superfície típica do material de embalagem para 1 kg de alimento) por composto de tinta. Esta relação de 10 µg / 1 kg de alimento também é descrita como 10 ppb e é a regra de polegar para o limite de migração permitida para um composto de tinta na maioria das legislações, mas este limite pode ser mais alto, quando substanciado por dados toxicológicos suficientes.

[0004] Tintas de jato de tinta curáveis por UV adequadas para aplicações em embalagens de alimentos primários, muitas vezes referidas como Tintas de Baixa Migração (LM), são exemplificados pela EP 2053101 A (AGFA) , EP 2199273 A (AGFA) e EP 2161290 A (AGFA) .

[0005] Não obstante, as tintas para jato de tinta curáveis por UV de baixa migração como tal, não existem. Uma formulação de tinta para a impressão do lado de fora da embalagem principal pode contribuir apenas para a embalagem de alimentos segura. Além disso, o material de embalagem e todas as condições do processo de impressão devem ser monitorados por meio de testes de migração. Por exemplo, plastificantes de ftalato em materiais de embalagem têm atraído muita atenção no passado e relatórios mais recentes envolveram a contaminação de flocos de milho por óleos minerais provenientes de tintas de impressão contidas em papel reciclado e papelão.

[0006] Do ponto de vista da engenharia, a inclusão da cura por LED em linhas de produção é consideravelmente mais conveniente em comparação com as clássicas lâmpadas de mercúrio de UV e também reduz o consumo global de energia. A evolução para a cura por UV

de tintas de jato de tinta curáveis a partir de grandes lâmpadas de mercúrio de UV, de alta potência para os LEDs de UV que emitem em uma banda estreita na menor saída de luz UV tornou as soluções de impressão de embalagens por jato de tinta curáveis por UV de baixa migração ainda de maior importância para a impressão de confiabilidade e segurança alimentar. A menor saída de luz de UV a partir dos LEDs de UV pode ser parcialmente compensada utilizando-se uma cobertura de nitrogênio durante a cura. No entanto, em linhas de produção, a iniciação utilizando-se uma cobertura de nitrogênio complica o traçado da linha de produção, de tal forma que a aplicação de impressão digital em uma linha de produção não é mais economicamente viável.

[0007] Além disso, condições de armazenamento e transporte inadequadas também podem deteriorar o desempenho das tintas de jato de tinta LM curáveis por UV. Não só a estabilidade da dispersão do pigmentos de cor na tinta pode ser impactado negativamente, mas a velocidade cura também pode ser reduzida enquanto os suscetíveis de migração podem aumentar.

[0008] Deste modo, existe uma necessidade quanto às tintas de jato de tinta curáveis por radiação aperfeiçoadas que possam ser impressas com alta confiabilidade, que possam ser curadas por meio de LEDs de UV e que não sofram sob as condições de transporte variáveis das baixas temperaturas e altas temperaturas.

Sumário da Invenção

[0009] A fim de superar os problemas descritos anteriormente, concretizações preferidas da presente invenção foram realizadas com uma composição curável por radiação tal como se encontra definida pela reivindicação 1.

[0010] Descobriu-se, surpreendentemente, que um óxido de bisacilfosfina não polimérico, não-polimerizável, poderia ser usado para proporcionar uma composição curável por radiação para impressão de embalagens de alimentos industriais com um LED de alta sensibilidade, sem a necessidade de inertização, ao mesmo tempo em que ainda se atingiam os requisitos de segurança alimentar da portaria da legislação suíça. Por meio do controle do óxido de bisacilfosfina não polimérico, não-polimerizável, a um limite superior, a influência das condições de armazenamento e transporte variáveis no desempenho da composição curável por radiação foi reduzida ao mínimo. As vantagens só poderiam ser alcançadas utilizando-se uma combinação específica de um tioxantona polimerizável ou polimérico; um co-iniciador específico contendo uma amina terciária; e um monômero de éter vinílico de metacrilato.

[0011] A composição curável por radiação de acordo com a invenção é usada de preferência para a impressão por jato de tinta de uma imagem em uma embalagem de alimento, com maior preferência usada para a impressão por jato de tinta em que a imagem é pelo menos parcialmente curada por meio de um ou mais LEDs de UV.

[0012] Outros objetivos da invenção tornar-se-ão evidentes a partir da descrição apresentada em seguida.

Definições

[0013] O termo "alquila" significa todas as variantes possíveis para cada número de átomos de carbono no grupo alquila, ou seja, metil, etil, para três átomos de carbono: n-propil e isopropil; para quatro átomos de carbono: n-butil, isobutil e -butil terciário; para cinco átomos de carbono: n-pentil, 1,1-dimetil-propil, 2,2-dimetilpropil e 2-metil -butil, e assim sucessivamente.

[0014] A não ser que de outro modo especificado um grupo alquila substituído ou não substituído é compreendido de preferência por um grupo alquila C₁ até C₆-.

[0015] A não ser que de outro modo especificado um grupo alquenila substituído ou não substituído é compreendido de preferência por um grupo alquenila C₁ até C₆-.

[0016] A não ser que de outro modo especificado um grupo alquinila substituído ou não substituído é compreendido de preferência por um grupo alquinila C₁ até C₆-.

[0017] A não ser que de outro modo especificado um grupo aralquila substituído ou não substituído é compreendido de preferência por um grupo fenil ou naftil que inclui um, dois, três ou mais grupos alquila C₁ até C₆.

[0018] A não ser que de outro modo especificado um grupo alcarila substituído ou não substituído é compreendido de preferência por um grupo alquila C₇ até C₂₀-que inclui um grupo fenil ou grupo naftil.

[0019] A não ser que de outro modo especificado um grupo arila substituído ou não substituído é compreendido de preferência por um grupo fenil ou grupo naftil

[0020] A não ser que de outro modo especificado um grupo heteroarila substituído ou não substituído é compreendido de preferência por um anel de cinco ou seis elementos substituído por um, dois ou três átomos de oxigênio, átomos de nitrogênio, átomos de enxofre, átomos de selênio ou combinações dos mesmos.

[0021] O termo "substituído" em, por exemplo, grupo alquila substituído, significa que o grupo alquila pode ser substituído por outros átomos diferentes dos átomos que se encontram normalmente presentes nesse grupo, ou seja, carbono e hidrogênio. Por exemplo, um grupo alquila substituído poderá incluir um átomo de halogênio ou um grupo tiol. Um grupo alquila não substituído contém somente átomos de carbono e hidrogênio.

[0022] A não ser que de outro modo especificado um grupo alquila substituído, um grupo alquenila substituído, um grupo alquinila substituído, um grupo aralquila substituído, um grupo alcarila substituído, um grupo arila substituído e um grupo heteroarila substituído são de preferência substituídos por um ou mais constituintes selecionados a partir do grupo que consiste de metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, isobutil e butil terciário, grupo éster, grupo amida, grupo éter, grupo tioéter, grupo cetona, grupo aldeído, grupo sulfóxido, grupo sulfona, grupo éster sulfonato, grupo sulfonamida, -Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN e -NO₂.

[0023] O termo "imagem" inclui texto, números, gráficos, logos, fotos, códigos de barras, códigos de QR, e outros assemelhados. Uma imagem pode ser definida em 1 ou mais cores.

Composições curáveis por radiação

[0024] A composição curável por radiação de acordo com a presente invenção é dotada de uma viscosidade de não mais do que 50 mPa.s sob 25°C e uma taxa de cisalhamento de 90 s⁻¹ e contém: a) pelo menos um óxido de bisacrifosfina não polimérica, não polimerizável presente invenção em uma concentração de não mais do que 4,0%, em peso, com base no peso total da a composição curável por radiação; b) pelo menos um monômero que

compreende pelo menos um grupo de éter de vinil e pelo menos um grupo polimerizável selecionado a partir do grupo que consiste de um grupo acrilato e um grupo metacrilato; e c) pelo menos um tioxantona polimerizável ou polimérico, com a condição de que se o pelo menos um tioxantona polimerizável ou polimérico não contiver o grupo de amina terciária essa composição curável por radiação inclui ainda pelo menos um co-iniciador de amina terciária selecionado a partir do grupo que consiste de etilexil-4-dimetilamino benzoato, um co-iniciador polimerizável que contém uma amina terciária e um co-iniciador polimérico que contém uma amina terciária.

[0025] A composição curável por radiação é de preferência curável por meio de radiação de UV.

[0026] A composição curável por radiação é de preferência suscetível de ser jateada por meio de um dispositivo de impressão por jato de tinta, com maior preferência um dispositivo de impressão por jato de tinta que emprega cura por meio de UV no lugar de cura por meio de feixe eletrônico.

[0027] A composição curável por radiação pode ser uma composição curável por UV híbrida, ou seja, curável por meio de polimerização catiônica e de radicais livres, mas de preferência a composição curável por radiação é compreendida por uma composição curável por UV de radicais livres. Descobriu-se nos sistemas de impressão por jato de tinta industriais que as tintas de jato de tinta cationicamente curáveis colocavam problemas de obtenção de confiabilidade devido a uma luz de UV difusa. A luz de UV difusa batendo na placa dos bicos de um cabeçote de impressão por jato de tinta resulta em falha dos bicos devido ao entupimento de tinta curada no bico. Ao contrário da tinta curável de radical livre onde as

espécies radicais têm uma vida útil muito mais curta, uma tinta curável catiônica continua a ser curada uma vez que uma espécie de ácido foi gerada pela luz de UV no bico.

[0028] O pelo menos um óxido de bisacrílfosfina não polimérico, não polimerizável é selecionado de preferência a partir do grupo que consiste de óxido de bis (2,4,6-trimetilbenzoil) fenilfosfina e óxido de bis (2,6-dimetoxibenzoil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfina.

[0029] Fotoiniciadores de óxido de bis (acil) fosfina adequados também estão expostos na WO 2012/012067 (DSM).

[0030] O pelo menos um óxido de bisacrílfosfina não polimérico, não polimerizável deve estar presente em uma concentração de não mais do que 4,0%, em peso, com base no peso total da composição curável por radiação, de preferência em uma quantidade de 1,0 até 3,5 %, em peso, com base no peso total da composição curável por radiação. Quantidades menores do que 1,0%, em peso, afetam negativamente a velocidade de cura pelos LEDs de UV. Uma quantidade maior do que 4,0%, em peso, resulta em desempenho irregular da composição curável por radiação quando exposta a condições de armazenamento e transporte variáveis.

[0031] A composição curável por radiação poderá conter um corante, nesse caso uma composição curável por radiação é referida como uma tinta de jato de tinta curável por UV. O corante é compreendido de preferência por um pigmento de cor.

[0032] De acordo com uma concretização preferida, a composição curável por radiação faz parte de um conjunto de tintas de jato de tinta. Ela poderá ser incolor e ser usada na forma de um verniz (por exemplo,

camada de topo na embalagem) e / ou um preparador (camada de fundo, por exemplo, uma camada barreira para migráveis). O preparador também pode ser dotado de uma coloração branca para ocultar defeitos na embalagem e aumentar o brilho das cores nela impressas. O verniz também pode ter uma cor branca, quando ele pode ser então utilizado na impressão inversa de materiais de embalagem. Neste caso o substrato transparente torna-se a camada externa da embalagem e a impressão é protegida pelo substrato. O contacto entre a impressão e o alimento é evitado pela colagem de um europel interno à camada de tinta em um processo de lamination. A composição curável por radiação é de preferência uma tinta de jato de tinta curável por radiação. Com maior preferência todas as tintas de jato de tinta curáveis por radiação do conjunto de tintas de jato de tinta são dotadas de uma composição em conformidade com a invenção.

[0033] A tinta de jato de tinta curável por radiação de preferência contém um agente de dispersão, com maior preferência um agente de dispersão polimérico, para a dispersão do pigmento de cor. A tinta de jato de tinta curável por radiação também pode conter um agente sinérgico de dispersão para aperfeiçoar a qualidade da dispersão e a estabilidade da tinta. Uma mistura de agentes sinérgicos de dispersão pode ser usada com a finalidade de aperfeiçoar ainda mais a estabilidade da dispersão.

[0034] A tensão de superfície da composição ou tinta de jato de tinta suscetível de ser jateada curável por radiação é de preferência variável desde 20 até 50 mN/m sob 25°C, com maior preferência desde 22 até 35 mN/m sob 25°C. Ela é de preferência de 20 mN/m ou mais sob o ponto de vista de capacidade de impressão por uma segunda tinta de jato de tinta curável por radiação, e

é de preferência não mais do que 35 mN/m sob o ponto de vista de umectabilidade.

[0035] Para poder ser dotada de uma boa capacidade de ejeção, a viscosidade da composição ou tinta de jato de tinta suscetível de ser jateada curável por radiação sob a temperatura de jateamento é de preferência menor do que 30 mPa.s, com maior preferência menor do que 15 mPa.s, e com maior preferência entre 4 e 13 mPa.s sob uma taxa de cisalhamento de 90 s⁻¹ e uma temperatura de jateamento entre 10 e 70°C.

[0036] A viscosidade da composição ou tinta de jato de tinta curável por radiação é de preferência menor do que 35 mPa.s, de preferência menor do que 28 mPa.s, e com maior preferência situada entre 2 e 25 mPa.s sob 25°C e sob uma taxa de cisalhamento de 90 s⁻¹.

[0037] A composição ou tinta de jato de tinta curável por radiação pode conter ainda pelo menos um inibidor para aperfeiçoar a estabilidade térmica da composição ou tinta de jato de tinta.

[0038] A composição ou tinta de jato de tinta curável por radiação também pode conter ainda pelo menos um agente tensioativo para a obtenção de boas características de propagação em um substrato.

[0039] A composição ou tinta de jato de tinta curável por radiação de preferência inclui 60 até 98%, em peso, de compostos polimerizáveis, com maior preferência 70 até 90%, em peso, de compostos polimerizáveis com base no peso total da composição ou tinta de jato de tinta curável por radiação.

Conjunto de tintas de jato de tintas

[0040] De acordo com uma concretização preferida, a composição ou tinta de jato de tinta curável por radiação de acordo com a invenção é parte de um

conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação, com maior preferência parte de um conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação que incluem uma pluralidade de tintas de jato de tinta de acordo com a invenção. O conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação de preferência inclui pelo menos uma tinta de jato de tinta curável por radiação ciano, uma tinta de jato de tinta curável por radiação magenta, uma tinta de jato de tinta curável por radiação amarela e uma tinta de jato de tinta curável por radiação preta.

[0041] O conjunto de tintas de jato de tinta CMYK curáveis também pode ser estendido com tintas extra tais como vermelha, verde, azul, e / ou laranja para ampliar ainda mais a gama de cores da imagem. O conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação também pode ser estendido pela combinação das tintas de jato de tinta de densidade plena com tintas de jato de tinta de densidade leve. A combinação das tintas de cor escura e clara e / ou tintas preta e cinza aperfeiçoa a qualidade da imagem por meio de uma granulação reduzida.

[0042] O conjunto de tintas curáveis também pode incluir uma ou mais cores especiais, de preferência uma ou mais cores corporativas, tais como, por exemplo, a cor vermelha da CocaCola™.

[0043] O conjunto de tintas de jato de tinta curáveis também pode incluir um verniz. O conjunto de tintas de jato de tinta curáveis de preferência também inclui uma tinta de jato de tinta branca.

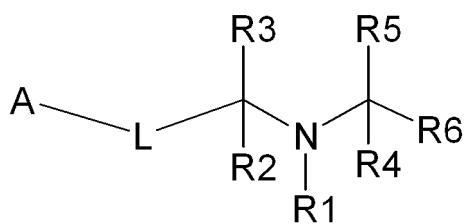
[0044] O conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação é de preferência um conjunto de tintas de jato de tinta curáveis de radicais livres.

Fotoiniciadores de Tioxantona Polimerizáveis e Poliméricos

[0045] A composição curável por radiação contém pelo menos um tioxantona polimerizável ou polimérico, de preferência em uma quantidade de 2 até 20%, em peso, com maior preferência 3 até 17%, em peso, e ainda com maior preferência de 5 até 15%, em peso, em que a percentagem em peso (%), em peso) é baseada no peso total da composição curável por radiação.

[0046] A composição curável por radiação de preferência contém pelo menos um tioxantona polimerizável ou polimérico que é dotado de um grupo amina terciária na sua estrutura química. O grupo amina terciária pode agir então como uma molécula co-iniciadora para outra molécula do pelo menos um tioxantona polimerizável ou polimérico. Se a posição do grupo amina terciária no pelo menos um tioxantona polimerizável ou polimérico for bem escolhida é possível não somente a co-iniciação intermolecular, mas também a co-iniciação intramolecular.

[0047] Um fotoiniciador de tioxantona polimerizável preferido que contém um grupo amina terciária é representado por um composto de acordo com a Fórmula (TN-1):



Fórmula (TN-1),

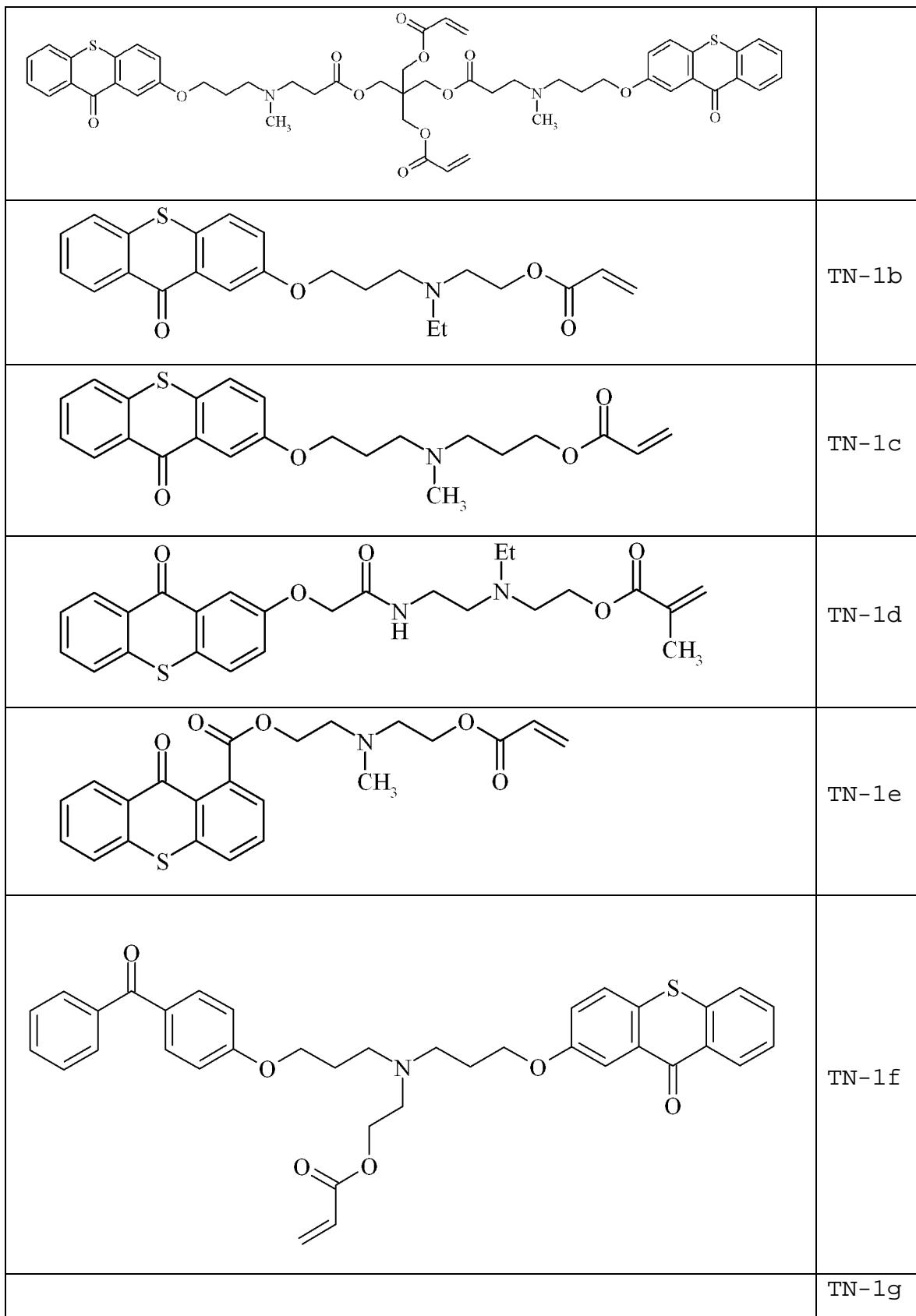
em que: A representa um grupo tioxantona; L representa um grupo de ligação divalente que contém de 1 até 15 átomos de carbono posicionando o grupo de iniciação de tioxantona A e o grupo CR₂R₃-em uma posição de 1-5 para uma posição 1-8 em que a posição 1 é definida como o primeiro átomo no anel aromático ou alicíclico de A ao qual L é ligado de forma

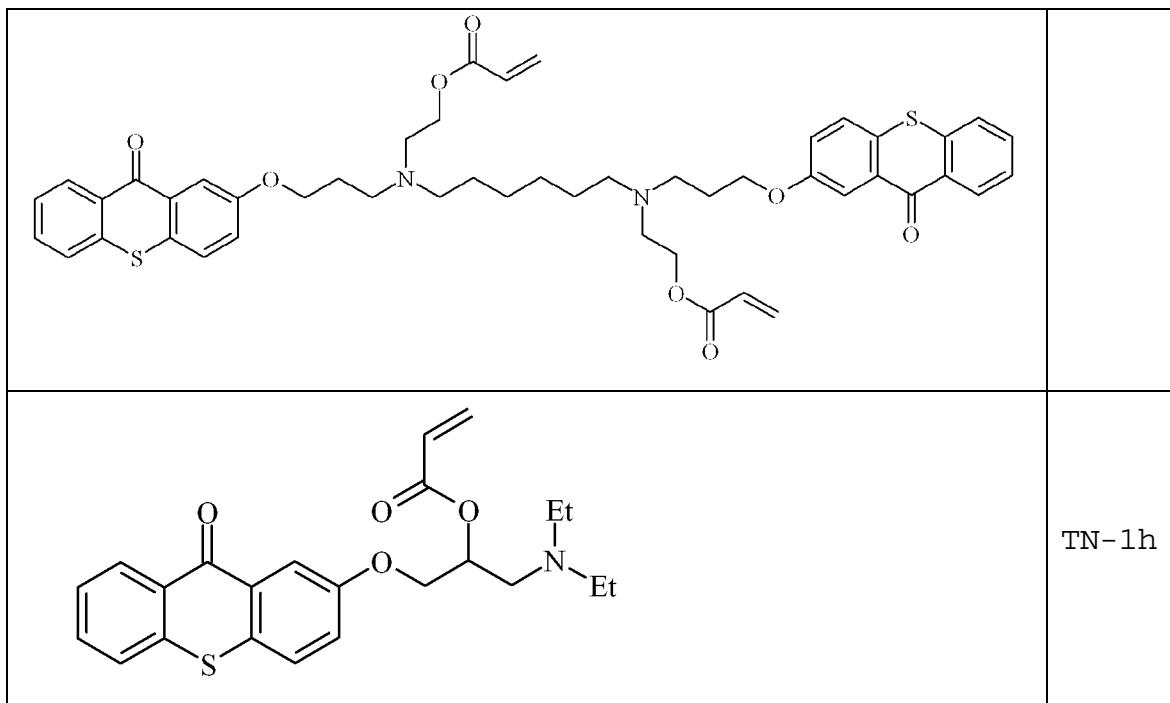
covalente e a posição 5 até 8 é definida como átomo de carbono do grupo CR₂R₃-ao qual L está ligado de forma covalente, com a condição de que L não contém uma amina; R₁ representa um grupo opcionalmente substituído selecionado a partir do grupo que consiste de um grupo alquila, um grupo alquenila, um grupo alquinila, um grupo aralquila, um grupo alcarila, um grupo arila e um grupo heteroarila; R₂ até R₆ cada um independentemente representa um átomo de hidrogênio ou um grupo opcionalmente substituído selecionado a partir do grupo que consiste de um grupo alquila, um grupo alquenila, um grupo alquinila, um grupo aralquila, um grupo alcarila, um grupo arila e um grupo heteroarila, com a condição de que pelo menos um de R₂ até R₆ representa um átomo de hidrogênio; quaisquer dois ou três grupos do grupo selecionado a partir de R₁ até R₆ e L podem representar os átomos necessários para formar um anel de cinco a oito elementos; e com a condição de que pelo menos um de L, R₁ até R₆ e A é substituído por pelo menos um grupo polimerizável etilenicamente insaturado selecionado a partir do grupo que consiste de um grupo acrilato, um grupo metacrilato, um grupo acrilamida, um grupo metacrilamida, um grupo estireno, um grupo éter de vinil, um grupo éter de alila, um grupo éster de alila, um grupo éster de vinil, um grupo succinato, a um grupo maleato, e um grupo maleimida.

[0048] Exemplos preferidos de fotoiniciadores de tioxantona polimerizáveis que contêm um grupo amina terciária estão expostos na Tabela 1 em seguida sem se ficar limitado aos mesmos.

Tabela 1

TN-1a

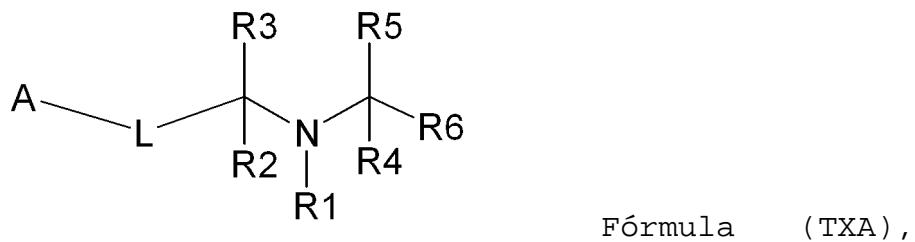




[0049] Um fotoiniciador de tioxantona polimérica preferida que contém um grupo amina terciária é representado por um composto de acordo com a Fórmula (TN-2) :



em que X representa uma porção estrutural de acordo com a Fórmula (TXA) :



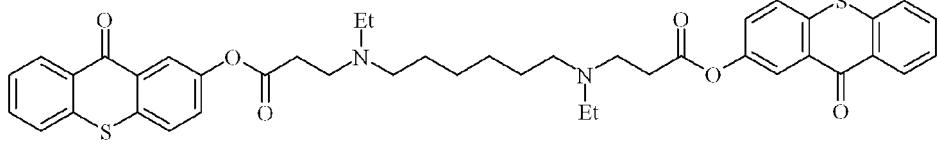
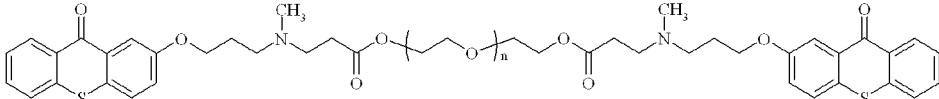
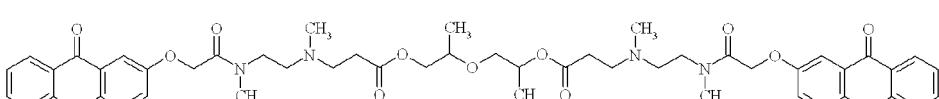
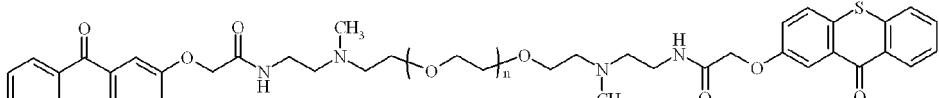
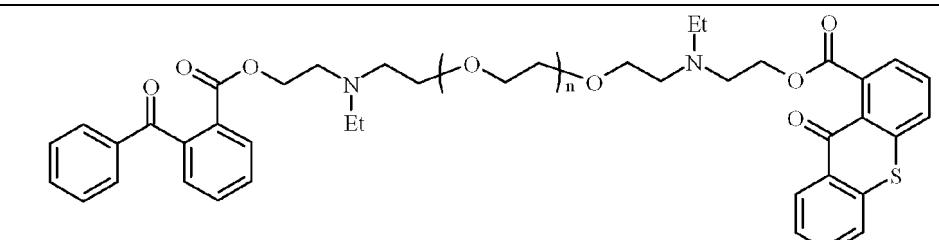
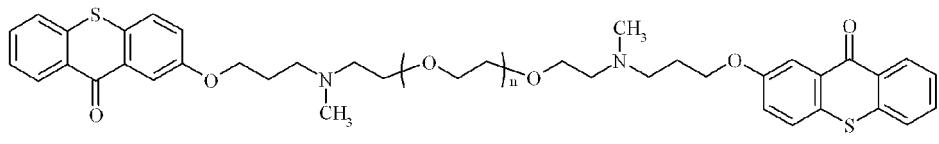
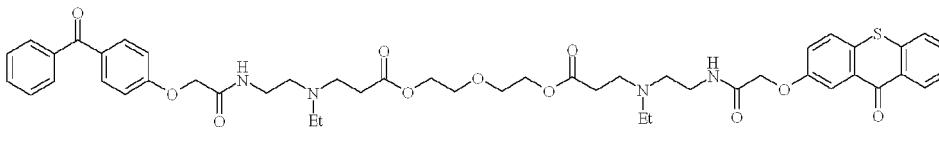
em que: A representa um grupo tioxantona; L representa um grupo de ligação divalente que contém de 1 até 15 átomos de carbono posicionando o grupo tioxantona A e o grupo CR₂R₃- em uma posição de 1-5 até uma posição de 1-9 em que a posição 1 é definida como o primeiro átomo no anel aromático ou alicíclico de A ao qual L está ligado de

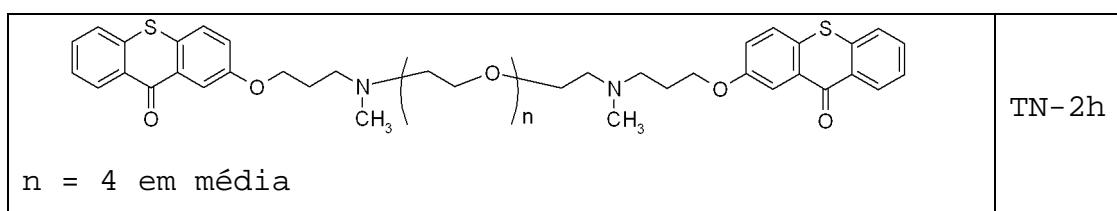
forma covalente e a posição de 5 a 9 é definida como o átomo de carbono do grupo CR₂R₃-ao qual L é ligado de forma covalente, com a condição de que L não contenha uma amina; R₁ representa um grupo opcionalmente substituído selecionado a partir do grupo que consiste de um grupo alquila, um grupo alquenila, um grupo alquinila, um grupo aralquila, um grupo alcarila, um grupo arila e um grupo heteroarila; R₂ até R₆ cada um representa independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo opcionalmente substituído selecionado a partir do grupo que consiste de um grupo alquila, um grupo alquenila, um grupo alquinila, um grupo aralquila, um grupo alcarila, um grupo arila e um grupo heteroarila, com a condição de que pelo menos um de R₂ até R₆ representa um átomo de hidrogênio; quaisquer dois ou três grupos do grupo selecionado a partir de R₁ até R₆ e L podem representar os átomos necessários para formar um anel de cinco a oito elementos; e com a condição de que L não seja substituído por um grupo (met)acrilato grupo e que nenhum de R₁ a R₆ seja substituído por um grupo polimerizável etilicamente insaturado; Q representa um grupo de ligação n-valente que é dotado de um número de peso molecular médio de no máximo 10000; Q é ligado a cada uma das porções X por meio de uma única ligação a um grupo selecionado a partir de R₁ até R₆, L e A; e n representam um inteiro que varia de 2 até 8.

[0050] Exemplos preferidos de fotoiniciadores de tioxantona polimérica que contêm um grupo amina terciária estão expostos na Tabela 2 apresentada em seguida sem se ficar limitado aos mesmos.

Tabela 2

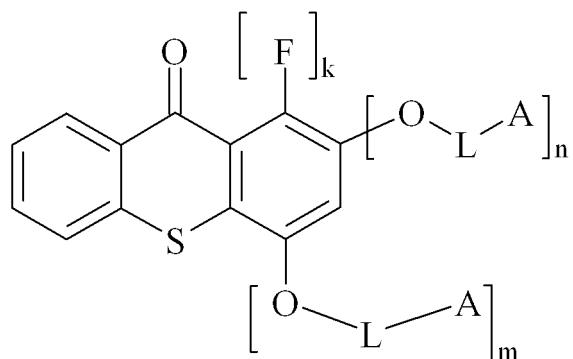
	TN-2a
--	-------

	
	TN-2b
n = 12 em média	
	TN-2c
	TN-2d
n = 4 em média	
	TN-2e
	TN-2f
n = 12 em média	
	TN-2g



[0051] A composição curável por radiação

é de preferência uma tioxantona polimerizável, com maior preferência uma tioxantona polimerizável que é dotada da estrutura de acordo com a Fórmula (I):



Fórmula (I),
em que:

k é compreendido por um inteiro que é dotado de um valor de 0 ou 1; n e m representam um inteiro que é dotado de um valor de 0 ou 1, com a condição de que pelo menos um de n e m seja dotado de um valor de 1; L representa um grupo de ligação divalente que efetua o acoplamento de A ao anel de tioxantona por meio de uma ligação de éter; e A representa uma porção estrutural que compreende de 1 até 6 ligações etilénicamente insaturadas polimerizáveis de radicais livres.

[0052] De preferência L contém de 1 até 10 átomos de carbono, com maior preferência de 2 até 6 átomos de carbono e L é com maior preferência selecionado a partir do grupo que consiste de um grupo alquíleno substituído ou não substituído, um grupo alqueníleno substituído ou não substituído, um grupo alquiníleno

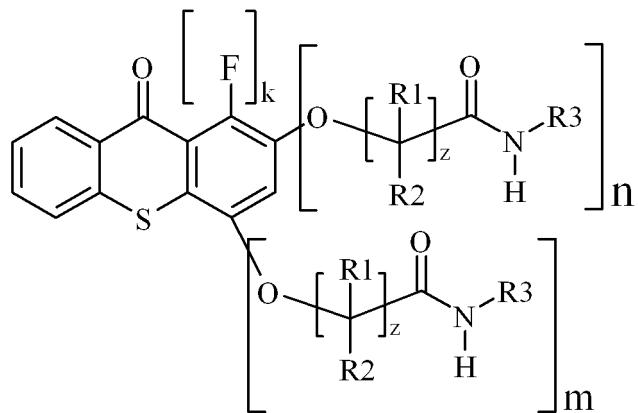
substituído ou não substituído, um éter que contém um grupo de ligação, de preferência que contém de 1 até 4 unidades selecionadas a partir do grupo que consiste de um óxido de etileno, um óxido de propileno e um grupo de óxido de butileno, um grupo de ligação que contém amida, e um grupo de ligação que contém éster.

[0053] As ligações etilenicamente insaturadas polimerizáveis de radicais livres na tioxantona polimerizável da Fórmula (I) são selecionadas de preferência a partir do grupo que consiste de um grupo acrilato, um grupo metacrilato, um grupo estireno, um grupo acril amida, um grupo metacril amida, um grupo maleato, um grupo fumarato, um grupo itaconato, um grupo vinil, um grupo alquil éter, um grupo vinil éster e um grupo alil éster. De acordo com uma concretização de maior preferência pelo menos uma das 1 até 6 ligações insaturadas etilenicamente polimerizáveis de radicais livres representa um grupo acrilato ou um grupo metacrilato, sendo de maior preferência um acrilato por razões de segurança dos alimentos.

[0054] A tioxantona polimerizável de Fórmula (I), inclui de preferência 2, 3 ou 4 ligações insaturadas etilenicamente polimerizáveis de radical livre. Um número muito alto de ligações insaturadas etilenicamente polimerizáveis de radical livre pode resultar, especialmente no caso de grupos acrilato, em vitrificação precoce da camada curada. Tendo-se mais do que uma ligação insaturada etilenicamente polimerizável de radicais livres reduz-se ao mínimo a quantidade de elementos de migração.

[0055] De acordo com uma concretização de maior preferência da tioxantona polimerizável, a tioxantona

polimerizável é representada pela Fórmula (II):



Fórmula (II),

em que:

k é compreendido por um inteiro que é dotado de um valor de 0 ou 1; n e m representam um inteiro que é dotado de um valor de 0 ou 1, com a condição de que pelo menos um de n e m sejam dotados de um valor de 1; R¹ e R² são selecionados independentemente a partir do grupo que consiste de um átomo de hidrogênio, um grupo alquila substituído ou não substituído, um grupo alquenila substituído ou não substituído, um grupo alquinila substituído ou não substituído, um grupo aralquila substituído ou não substituído, um grupo alcarila substituído ou não substituído e um grupo arila ou heteroarila substituído ou não substituído;

z representa 1 ou 2;

R³ representa uma porção que comprehende pelo menos um grupo polimerizável de radicais livres selecionado a partir do grupo que consiste de um acrilato, um metacrilato, um acrilamida, um metacrilamida, um grupo estireno, um maleato, um fumarato, um itaconato, um éter de vinil, um éster de vinil um éter de alil e um éster de alil.

[0056] De acordo com uma concretização preferida, R³ representa uma porção que comprehende de 1 até

6 grupos acrilato ou grupos metacrilato, sendo o grupo acrilato aquele de maior preferência. Com maior preferência R³ representa uma porção que compreende 2, 3 ou 4 grupos acrilato por razões de maximização de segurança do alimento.

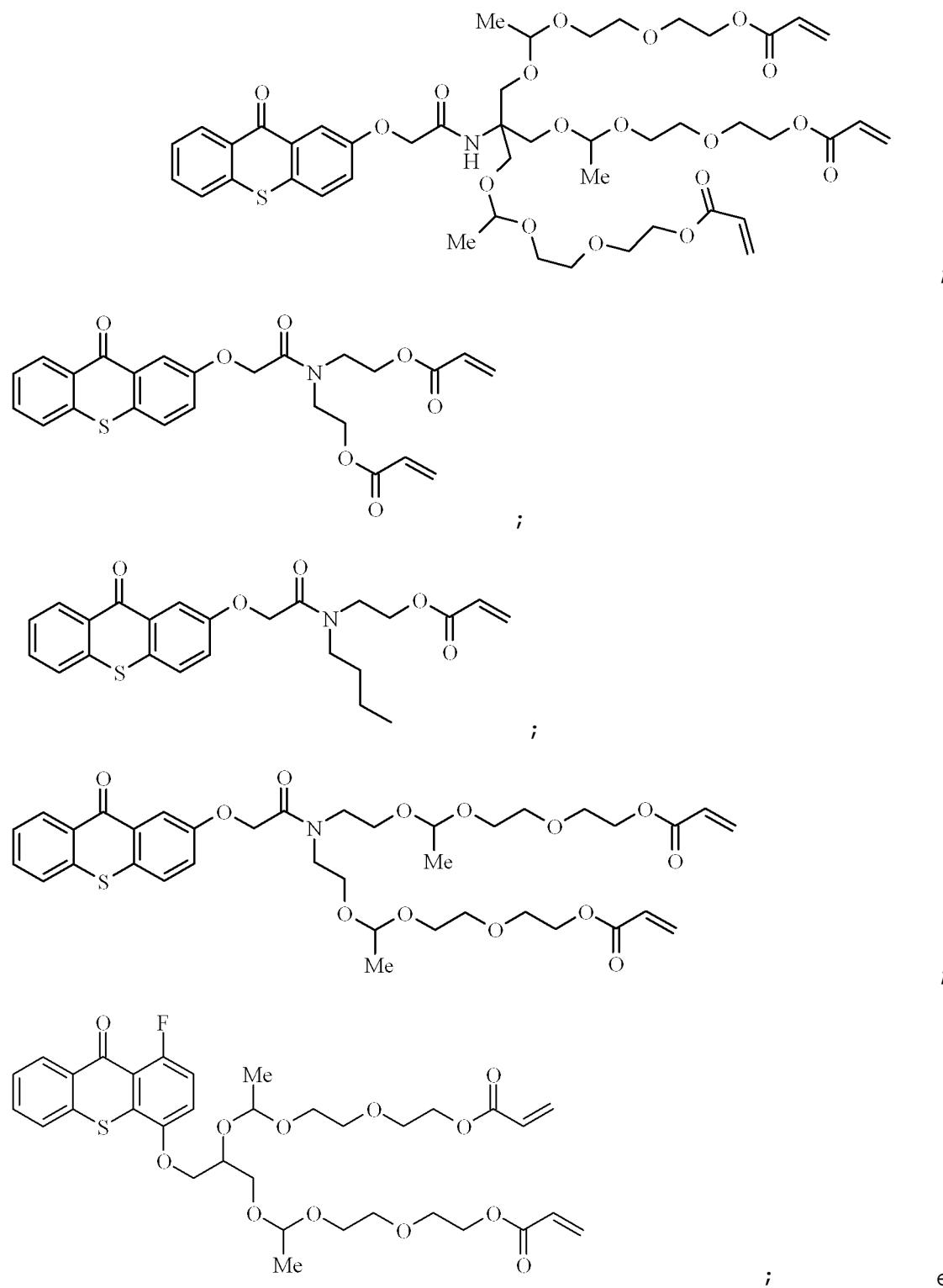
[0057] De acordo com uma concretização preferida da tioxantona polimerizável de acordo com a Fórmula (I) ou (II), os inteiros k e m são dotados de um valor de 1, ao mesmo tempo em que o inteiro n é dotado de a valor de 0.

[0058] Numa outra forma de realização preferida do tioxantona polimerizável de acordo com a Fórmula (I) ou (II), os inteiros k e m são dotados de um valor de 0, ao mesmo tempo em que o inteiro n é dotado de um valor de 1.

[0059] Os substituintes R¹ e R² na tioxantona polimerizável de acordo com a Fórmula (I) ou (II) de preferência os dois representam hidrogênio.

[0060] Outras tioxantonas polimerizáveis preferidas encontram-se expostas em [0021] até [0031] e na Tabela 1 da EP 2161264 A (AGFA) , em [0029] até [0052] e na Tabela 1 da WO 2010/069758 (AGFA) e em [0021] até [0031] e na Tabela 1 de WO 2012/052288 (AGFA) .

[0061] Tioxantonas polimerizáveis particularmente preferidas são selecionadas a partir do grupo que consiste de:



n-aliltioxantona-3,4-dicarboximida.

[0062] Se a composição curável por radiação não contiver pelo menos uma tioxantona polimerizável, ela contém pelo menos uma tioxantona

polimérica. Uma combinação de uma tioxantona polimerizável e tioxantona polimérica também pode ser vantajosamente usada em uma composição curável por radiação, por exemplo, para ajustar a viscosidade para um valor desejado.

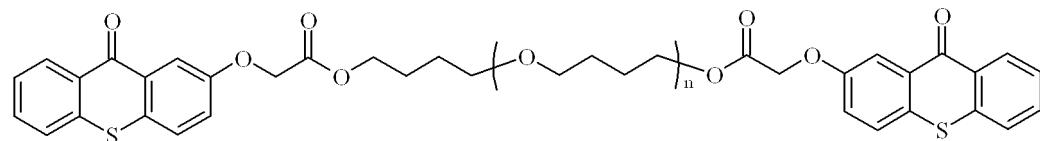
[0063] Para a obtenção de viscosidades muito baixas da composição curável por radiação, o que é especialmente vantajoso para as tintas de jato de tinta curáveis por radiação, a tioxantona polimérica compreende um núcleo de polímero dendrítico com pelo menos um grupo funcional de iniciação como um grupo final. Exemplos que são preferidos são compreendidos por tioxantonas poliméricas tais como expostas em [0064] até [0080] da EP 1616921 A (AGFA) .

[0064] De acordo com uma concretização de maior preferência, a tioxantona polimérica compreende um núcleo de polímero dendrítico com pelo menos um grupo funcional de iniciação e pelo menos um grupo funcional de co-iniciação. Exemplos preferidos são compreendidos por tioxantonas poliméricas expostas em [0061] até [0104] da EP 1616899 A (AGFA) .

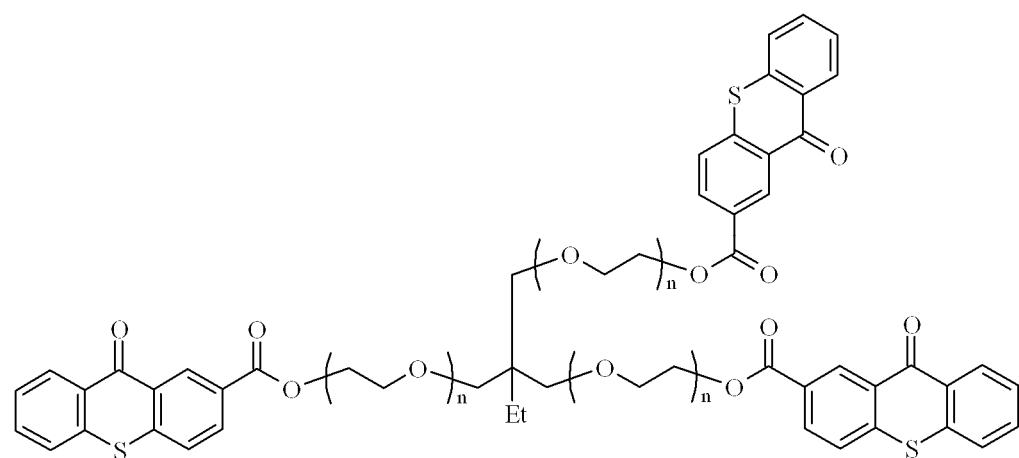
[0065] O núcleo polimérico dendrítico usado na tioxantona polimérica para uma composição curável por radiação da invenção é compreendido de preferência por um núcleo de polímero hiper ramificado.

[0066] Poderão ser usadas as tioxantonas poliméricas lineares e as mesmas poderão ser usadas para ajustar a composição curável por radiação para uma viscosidade mais elevada.

[0067] As tioxantonas polimerizáveis particularmente preferidas são selecionadas a partir do grupo que consiste de:



com n em media igual a de 2 até 4; e



Com um peso molecular Mw menor do que 1.000. Tioxantonas poliméricas adequadas dos compostos supracitados são encontradas disponíveis comercialmente como Omnipol™ TX (CASRN515139-51-2) com n em média igual a 3 a partir da IGM Resins, respectivamente Genopol™ TX-1 (CASRN1256447-30-9) tendo um Mw = 820 a partir da RAHN.

[0068] Outras tioxantonas poliméricas preferidas encontram-se expostas nas páginas 2 até 5 e nos exemplos da WO 2009/060235 (LAMBSON) e no último parágrafo da página 1 até ao primeiro parágrafo da página 20 da WO 2010/124950 (SIEGWERK) .

[0069] Iniciadores poliméricos adequados foram recentemente revistos por Hrdlovic P. (Polymer News, 30(6), 179-182 (2005) e Polymer News, 30(8), 248-250 (2005)) e Corrales T. (Journal of Photochemistry e Photobiology A : Chemistry 159 (2003), 103-114). Outros fotoiniciadores poliméricos que são adequados podem ser

encontrados em CRIVELLO, J.V., et al.; Chemistry & technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints. Volume III: Fotoiniciadores for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation, 2nd edition, John Wiley & Sons Ltd in association with SITA Technology Ltd, London, UK, 1998 edited by Dr. G. Bradley; ISBN 0471 978922, page 208-224.

Co-iniciadores de Amina Terciária

[0070] Se a pelo menos uma tioxantona polimerizável ou polimérica não contiver o grupo amina terciária então a composição curável por radiação inclui ainda pelo menos um co-iniciador de amina terciária selecionado a partir do grupo que consiste de etilhexil-4-dimetilaminobenzoato, um co-iniciador polimerizável que contém uma amina terciária e um co-iniciador polimérico que contém uma amina terciária.

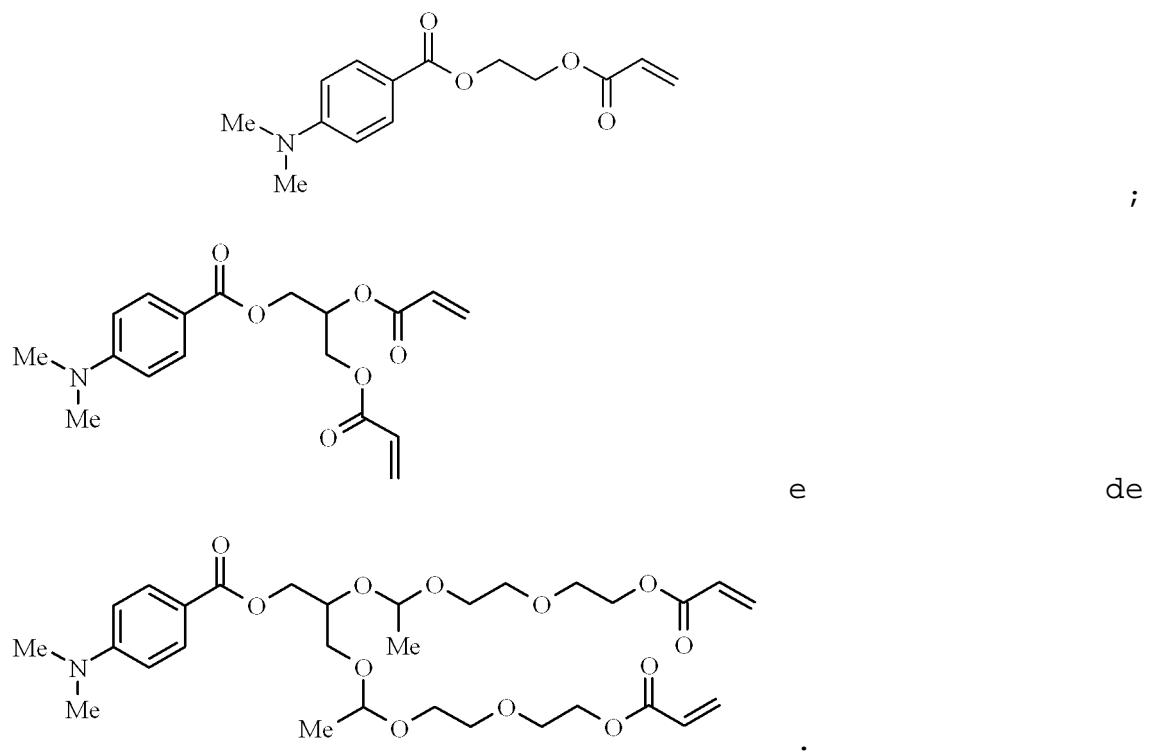
[0071] Uma combinação de um co-iniciador polimerizável que contém uma amina terciária e um co-iniciador polimérico que contém a amina terciária pode ser utilizada vantajosamente para ajustar a viscosidade da composição curável por radiação.

[0072] Etil hexil-4-dimetilaminobenzoato (EHA) encontra-se de preferência presente na composição curável por radiação em uma quantidade de 0,5%, em peso, até 5,0%, em peso, com maior preferência em uma quantidade de 1,0 até 4,0%, em peso, e ainda com maior preferência 3%, em peso, ou menos, em que todas as %, em peso, são baseadas no peso total da composição curável por radiação.

[0073] O pelo menos um co-iniciador de amina terciária também pode ser um co-iniciador polimerizável que contém a amina terciária, com maior preferência um co-iniciador polimerizável que contém um ou mais grupos 4-dialquilaminobenzoato, com maior preferência

um co-iniciador polimerizável que contém um ou mais grupos 4-dimetilaminobenzoato. Outros grupos de aminas terciárias preferidas para o pelo menos um co-iniciador polimerizável que contém a amina terciária incluem grupos de aminas terciárias alifáticas e grupos de piperazina.

[0074] De acordo com uma concretização particularmente preferida, o co-iniciador polimerizável que contém a amina terciária é selecionado a partir do grupo que consiste de:



[0075] A composição curável por radiação de acordo com a presente invenção contém de preferência o co-iniciador polimerizável que contém a amina terciária em uma quantidade de 1,0 até 10,0%, em peso, com maior preferência de 2,0 até 7,0%, em peso, e ainda com maior preferência 3,0 até 5,0%, em peso, em que todas as %, em peso, são baseadas no peso total da composição curável por radiação.

[0076] O pelo menos um co-iniciador amina terciária também pode ser um co-iniciador polimérico que

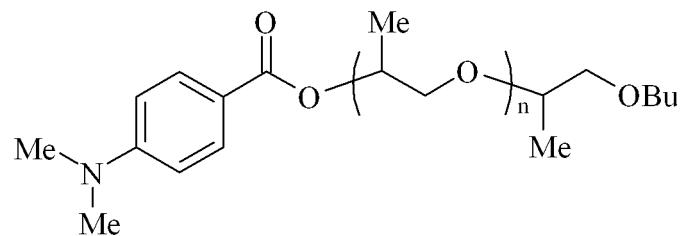
contém a amina terciária, com maior preferência um co-iniciador polimérico que contém um ou mais grupos 4-dialquilaminobenzoato, com maior preferência um co-iniciador polimérico que contém um ou mais grupos 4-dimetilaminobenzoato. Outros grupos de aminas terciárias preferidas para o pelo menos um co-iniciador polimérico que contém a amina terciária incluem grupos de aminas terciárias alifáticas e grupos piperazina.

[0010] De acordo com uma concretização preferida, o pelo menos um co-iniciador polimérico que contém a amina terciária é compreendido por um polímero baseado em poliéster. Co-iniciadores poliméricos particularmente preferidos são compreendidos por derivados de trimetilolpropano etoxilado, trimetilolpropano propoxilado, óxido de polietileno, óxido de polipropileno, neopentilglicol etoxilado, neopentilglicol propoxilado, copolímeros de óxido de propileno etilenóxido, glicerol etoxilado, glicerol propoxilado, pentaeritritol etoxilado, pentaeritritol propoxilado e politetraidrofurano.

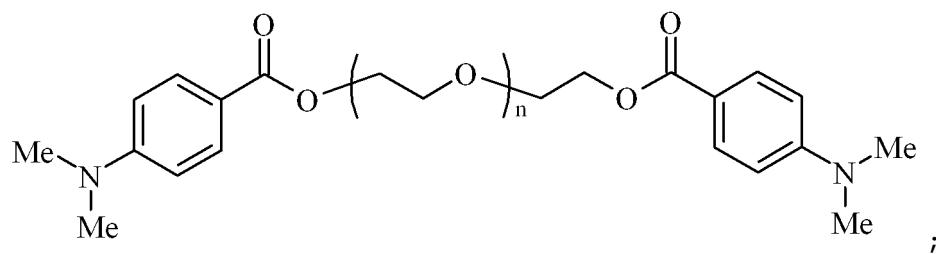
[0077] De acordo com outra concretização preferida, o pelo menos um co-iniciador polimérico que contém a amina terciária é dotado de um peso molecular médio numérico de não mais do que 1500, com maior preferência de não mais do que 1000 e com maior preferência de não mais do que 750.

[0078] De acordo com outra concretização preferida, a composição curável por radiação de acordo com a presente invenção contém de 1,0 até 25,0%, em peso, com maior preferência de 2,0 até 10,0%, em peso, e ainda com maior preferência de 3,0 até 7,0%, em peso, em que todas as %, em peso, são baseadas no peso total da composição curável por radiação.

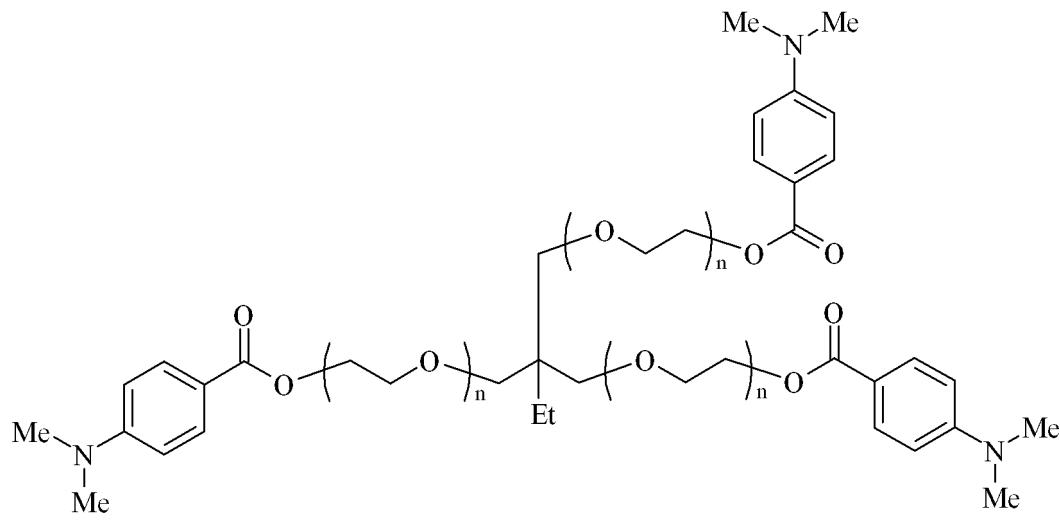
[0079] De acordo com uma concretização particularmente preferida, o co-iniciador polimérico que contém a amina terciária é selecionado a partir do grupo que consiste de:



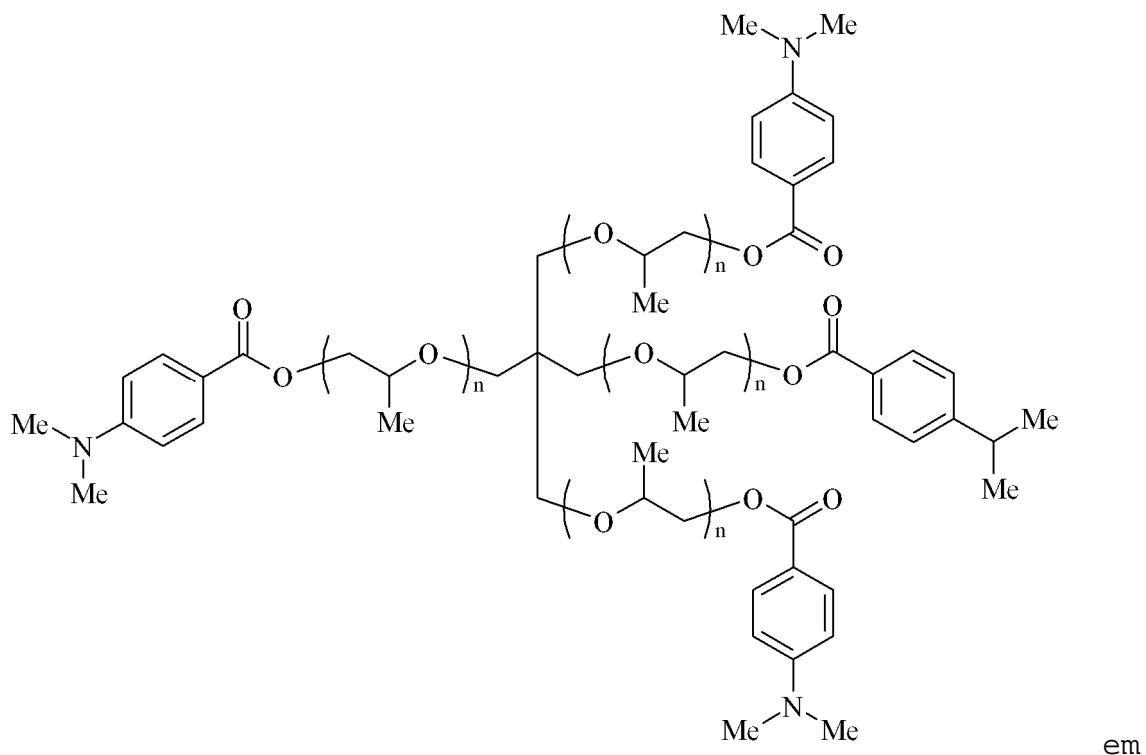
;



;



e



que o composto é dotado de um peso molecular médio numérico de não mais do que 1500 ou em que n é compreendido po4 um inteiro de 1 até 4. Co-iniciadores poliméricos correspondentes adequados que contêm a amina terciária são encontrados disponíveis comercialmente como Omnipol™ ASA (CASRN71512-90-8) a partir da IGM Resins, Genopol™ AB-1 e AB-2 (CASRN1215019-68-3) a partir da RAHN, e Speedcure™ 7040 (CASRN1182751-31-0) a partir da LAMBSON.

[0080] Co-iniciadores poliméricos preferidos que contêm a amina terciária são os co-iniciadores poliméricos que são dotados de uma arquitetura polimérica dendrítica, com maior preferência uma arquitetura polimérica hiper-ramificada. Co-iniciadores poliméricos hiper-ramificados preferidos são aqueles que se encontram expostos na US 2006014848 (AGFA).

Outros Fotoiniciadores e Co-iniciadores

[0081] Adicionalmente ao pelo menos um óxido de bisacilfosfina não-polimérico, não-polimerizável, e à pelo menos uma tioxantona polimerizável ou polimérica,

a composição ou tinta de jato de tinta curável por radiação poderá conter um ou mais outros fotoiniciadores e / ou co-iniciadores.

[0082] Para aplicações em embalagens de alimentos primários, estes um ou mais outros fotoiniciadores são de preferência selecionados a partir do grupo que consiste de fotoiniciadores polimerizáveis, fotoiniciadores poliméricos e fotoiniciadores multifuncionais. Um fotoiniciador multifuncional é um fotoiniciador que é dotado de dois ou mais grupos de fotoiniciação, por exemplo, dois grupos de benzofenona e um grupo tioxantona. De acordo com uma concretização de maior preferência, o um ou mais outros fotoiniciadores são compreendidos por um fotoiniciador polimerizável. Esse um fotoiniciador resulta em uma menor viscosidade do que um fotoiniciador polímérico ao mesmo tempo em que ainda reduz ao mínimo os riscos para a saúde nas aplicações de embalagens de alimentos.

[0083] O fotoiniciador na tinta de jato de tinta curável por radiação de radicais livres é compreendido por um iniciador de radicais livres, de uma forma mais específica um iniciador Norrish tipo I ou um iniciador Norrish tipo II. Um fotoiniciador de radicais livres é um composto químico que inicia a polimerização de monômeros quando expostos a radiação actínica pela formação de um radical livre. Um iniciador Norrish Type I é um iniciador que cliva após excitação, proporcionando imediatamente um radical de iniciação. Um iniciador Norrish do tipo II-é compreendido por um fotoiniciador que é ativado por radiação actínica e forma radicais livres pela abstração de hidrogênio a partir de um segundo composto que se torna o início real de radicais livres. Este segundo composto é chamado um sinergista de

polimerização ou um co-iniciador. Os fotoiniciadores do tipo I e do tipo II podem ser usados na presente invenção, isoladamente ou em combinação. A tinta de jato de tinta curável por radiação de radicais livres de preferência não inclui fotoiniciador catiônico.

[0084] Os fotoiniciadores polimerizáveis podem ser combinados com outros tipos de fotoiniciadores não-poliméricos ou não-polimerizáveis, para aplicações em embalagens de alimentos sob níveis de concentração na tinta de jato de tinta sem causar riscos para a saúde, por exemplo, devido à migração no gênero alimentício.

[0085] Fotoiniciadores que são adequados encontram-se expostos em CRIVELLO, J.V., et al. Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Photopolymerization. 2nd edition. Edited by BRADLEY, G.. London, UK: John Wiley and Sons Ltd, 1998. p.287-294.

[0086] Exemplos específicos de fotoiniciadores podem incluir, sendo que não se fica limitado aos mesmos, os seguintes compostos ou combinações dos mesmos: benzofenona e benzofenonas substituídas, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, tioxantonas tais como isopropiltioxantona, 2-hidroxi -2-metil -1-fenilpropan-1-ona, 2-benzil-2-dimetilamino- (4-morfolinofenil) butan-1-ona, benzil dimetilcetal, óxido de bis (2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil difenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetoxibenzoil difenilfosfina, 2-metil-1- [4- (metiltio) fenil] -2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxi-1, 2-difeniletan-1-ona ou 5,7-diiodo-3- butoxi-6-fluorona.

[0087] Fotoiniciadores comerciais que são adequados incluem IrgacureTM 184, IrgacureTM 500, IrgacureTM 369, IrgacureTM 1700, IrgacureTM 651, IrgacureTM 1000, IrgacureTM 1300, IrgacureTM 1870, DarocurTM 1173, DarocurTM

2959, DarocurTM 4265 e DarocurTM ITX disponíveis a partir da BASF AG, LucerinTM TPO disponível a partir da BASF AG, EsacureTM KT046, EsacureTM KIP150, EsacureTM KT37 e EsacureTM EDB disponíveis a partir da LAMBERTI, H-NuTM 470 e H-NuTM 470X disponível a partir da SPECTRA GROUP Ltd.

[0088] Para uma tinta de jato de tinta ou composição curável por radiação de baixa migração, o fotoiniciador de preferência consiste do assim chamado fotoiniciador de difusão retardada. Um fotoiniciador de difusão retardada é um fotoiniciador que exibe uma mobilidade muito menor em uma camada curada de uma tinta de jato de tinta curável por radiação do que um fotoiniciador mono funcional, tal como benzofenona. Diversos métodos podem ser usados para baixar a mobilidade do fotoiniciador. Uma maneira consiste em aumentar o peso molecular dos fotoiniciadores de forma tal que a velocidade de difusão seja reduzida, por exemplo, fotoiniciadores poliméricos. Outra maneira consiste em aumentar a sua reatividade de forma tal que ele é construído na rede de polimerização, por exemplo, fotoiniciadores multifuncionais (que são dotados de 2, 3 ou mais grupos de fotoiniciação) e fotoiniciadores polimerizáveis.

[0089] O fotoiniciador de difusão retardada é selecionado de preferência a partir do grupo que consiste de fotoiniciadores multifuncionais não poliméricos, fotoiniciadores oligoméricos ou poliméricos e fotoiniciadores polimerizáveis. Os fotoiniciadores não-poliméricos di- ou multifuncionais são considerados como tendo um peso molecular situado entre 300 e 900 Dalton. Os fotoiniciadores mono funcionais não-polimerizáveis com um peso molecular nessa faixa são fotoiniciadores de difusão não retardada.

[0090] Com maior preferência os fotoiniciadores na tinta de jato de tinta curável por radiação consistem de um ou mais fotoiniciadores de difusão retardada, de preferência um ou mais fotoiniciadores poliméricos ou polimerizáveis, e com maior preferência fotoiniciadores polimerizáveis.

[0091] Os fotoiniciadores de difusão retardada preferidos contêm um ou mais grupos funcionais de fotoiniciação derivados de um fotoiniciador Norrish do tipo I, selecionado a partir do grupo que consiste de benzoin éteres, benzil cetais, α,α -dialcoxiacetofenonas, α -hidroxialquil fenonas, α -aminoalquil fenonas, óxidos de acilfosfina, sulfetos de acilfosfina, α -halocetonas, α -halossulfonas e fenilgioxalatos.

[0092] Os fotoiniciadores de difusão retardada preferidos contêm um ou mais grupos funcionais de fotoiniciação derivados de um iniciador Norrish tipo II- selecionado a partir do grupo que consiste de benzofenonas, 1,2-diketonas e antraquinonas.

[0093] Fotoiniciadores de difusão retardada que são adequados são também aqueles expostos na EP 2065362 A (AGFA) e EP 2161264 A (AGFA) .

[0094] Em um sistema de fotoiniciação, um dos fotoiniciadores também pode funcionar como um sensibilizador que aumenta a reatividade de outro fotoiniciador. Os sensibilizadores preferidos são sensibilizadores polimerizáveis tais como aqueles expostos em EP 2053095 A (FUJIFILM) .

[0095] Com a finalidade de aumentar ainda mais a fotosensibilidade, a composição ou tinta de jato de tinta curável por radiação de radicais livres pode conter adicionalmente nenhum co-iniciador não polimerizável nenhum não polimérico. Exemplos que são adequados destes co-

iniciadores podem ser categorizados em três grupos: 1) aminas alifáticas terciárias tais como metildietanolamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, trietilamina e N-metilmorfolina; (2) aminas aromáticas tais como amilparadimetil aminobenzoato, 2-n-butoxietil-4-(dimetiamino) benzoato, 2-(dimetilamino) etilbenzoate, etil-4-(dimetilamino) benzoato, e 2-etilhexil-4-(dimetilamino) benzoato; e (3) aminas (met)acrilatadas tais como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por exemplo, dietilaminoetilacrilato) ou N-morfolinoalquil-(met)acrilatos (por exemplo, N-morfolinoetil-acrilato). Os co-iniciadores preferidos são compreendidos por aminobenzoatos. Quando um ou mais destes co-iniciadores são incluídos em uma tinta de jato de tinta curável por radiação, para aplicações de embalagens de alimentos são usadas quantidades que não causam quaisquer riscos para a saúde, por exemplo, devido à migração para o produto alimentício.

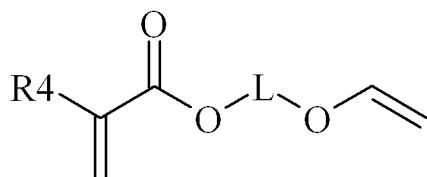
[0096] A composição ou tinta de jato de tinta curável por radiação de radicais livres inclui de preferênciao outro co-iniciador em uma quantidade de 0,1 até 10,0%, em peso, com maior preferência em uma quantidade de 0,5 até 5,0%, em peso, com maior preferência em uma quantidade de 1,0 até 3,0%, em peso, do peso total da composição ou tinta de jato de tinta curável por radiação de radicais livres.

[0097] A composição curável por radiação de preferência não inclui um fotoiniciador selecionado a partir do grupo de 2-hidroxila 2-metila propiofenona, benzofenona, 2-metil benzo fenona, 4-metil benzo fenona, 2,4,6-trimetilbenzo- fenona, 1-hidroxiciclohexil fenillcerona, 2,2-dimetoxi 2-fenil acetofenona, 2-metil 4'-(metiltio) 2-morfolinopropiofenona, 4-isopropil 9H-

tioxanten-9-ona, 2-isopropil 9H-tioxanten-9-ona, e 2,4-dietil 9H-tioxanten-9-ona. Essa composição curável por radiação não tem toxicologia duvidosa.

Monômeros que contêm grupos de Vinil éter e grupos (Met)acrilato

[0098] A composição curável por radiação contém pelo menos um monômero que compreende pelo menos um grupo éter vinílico e pelo menos um grupo polimerizável selecionado a partir do grupo que consiste de um grupo acrilato e um grupo metacrilato, em que este monômero é de preferência representado pela Fórmula (III):



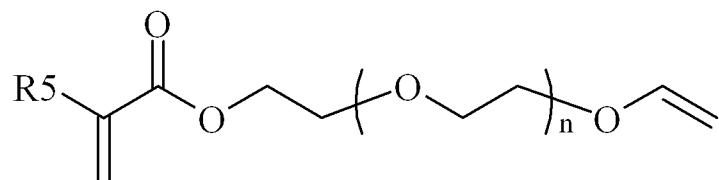
Fórmula (III),

em que

R^4 representa um átomo de hidrogênio ou um grupo metila;

L representa um grupo de ligação divalente selecionado a partir do grupo que consiste de um grupo alquíleno substituído ou não substituído, um grupo alqueníleno substituído ou não substituído, um grupo allquiníleno substituído ou não substituído, um grupo cicloalquíleno substituído ou não substituído e um grupo alquíleno que contém éter.

[0099] De acordo com outra concretização preferida, o monômero que compreende pelo menos um grupo polimerizável selecionado a partir do grupo que consiste de um acrilato e um metacrilato e pelo menos um éter de vinil é representado pela Fórmula (IV):

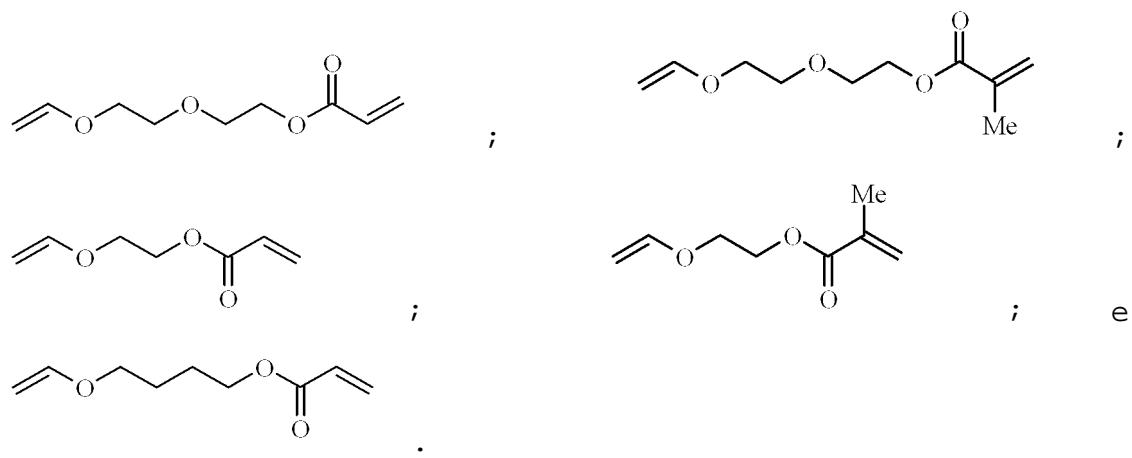


em que:

R^5 representa um átomo de hidrogênio ou um grupo metila; e

n representa um inteiro de 0 até 4. Na concretização de maior preferência, R^4 e R^5 representam hidrogênio.

[0100] O pelo menos um monômero que compreende pelo menos um grupo de éter vinílico e pelo menos um grupo (met) acrilato é selecionado de preferência a partir do grupo que consiste de:



[0101] Na concretização de maior preferência da composição curável por radiação, o pelo menos um monômero que compreende pelo menos um grupo de éter vinílico e pelo menos um grupo polimerizável selecionado a partir do grupo que consiste de um grupo acrilato e um grupo metacrilato é compreendido por 2-(2-viniloxietoxi) etil acrilato.

[0102] Outros éter vinílico (met) acrilatos adequados são aqueles que estão expostos nas colunas 3 e 4 da US 6767980 (NIPPON SHBOAUBAI).

[0103] Um único composto ou uma mistura de acrilatos de éter de vinil podem ser utilizados.

[0104] A composição curável por radiação de acordo com a presente invenção contém pelo menos 10%, em peso, com maior preferência pelo menos 20%, em peso, e com maior preferência pelo menos 25%, em peso, do monômero de acordo com a Fórmula (III) ou (IV), em que todas as %, em peso, são baseadas no peso total da composição curável por radiação.

[0105] De acordo com uma concretização particularmente preferida da composição curável por radiação, ela inclui uma composição polimerizável que consiste essencialmente de: a) 25 até 100%, em peso, de um monômero de acordo com a Fórmula (III) ou (IV), de preferência 2-(2-viniloxietoxi)etyl acrilato; b) 0 até 55%, em peso, de um ou mais compostos polimerizáveis A selecionados a partir do grupo que consiste de acrilatos mono funcionais e acrilatos difuncionais; e

c) 0 até 55%, em peso, de um ou mais compostos polimerizáveis B selecionados a partir do grupo que consiste de acrilatos trifuncionais, acrilatos tetrafuncionais, acrilatos pentafuncionais e acrilatos hexafuncionais, com a condição de que se a percentagem em peso dos compostos A > 24%, em peso, então a percentagem em peso dos compostos B > 1%, em peso; e em que todas as percentagens, em peso, de A e B são baseadas no peso total da composição polimerizável.

Outros Monômeros e Oligômeros

[0106] A composição ou tinta de jato de tinta curável por radiação de acordo com a presente invenção pode incluir um ou mais outros monômeros e / ou oligômeros do que o pelo menos um monomer que compreende pelo menos um grupo de éter vinílico e pelo menos um grupo

polimerizável selecionado a partir do grupo que consiste de um grupo acrilato e um grupo metacrilato.

[0107] Qualquer monômero e oligômero capaz de polimerização de radical livre pode ser usado em uma composição ou tinta de jato de tinta curável por radiação. Os monômeros e oligômeros podem ser dotados de diferentes graus de funcionalidade polimerizável, e poderá ser utilizada uma mistura que inclua combinações de monômeros polimerizáveis de funcionalidade mono-, di-, tri- e mais elevada. A viscosidade da tinta de jato de tinta curável por radiação pode ser ajustada por meio da variação da relação entre os monômeros.

[0108] Os monômeros e oligômeros usados, especialmente para aplicações em embalagens de alimentos, são de preferência compostos purificados que são dotados de nenhuma ou quase nenhuma impureza, com maior particularidade nenhuma impureza tóxica ou carcinogênica. As impurezas são de forma usual compostos derivados obtidos durante a síntese do composto polimerizável. Os métodos de purificação são amplamente conhecidos daqueles versados na técnica da manufatura de monômeros e oligômeros. Por vezes, não obstante, alguns compostos podem ser adicionados deliberadamente aos compostos polimerizáveis puros em quantidades inofensivas, por exemplo, inibidores de polimerização ou estabilizadores.

[0109] Monômeros e oligômeros particularmente preferidos são aqueles listados em [0106] até [0115] na EP 1911814 A (AGFA).

[0110] De acordo com uma concretização preferida, a composição ou tinta de jato de tinta curável por radiação inclui pelo menos um monômero selecionado a partir do grupo que consiste de N-vinil caprolactam, fenoxietil acrilato, dipropileno glicoldiacrilato,

triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, pentaeritritol tetraacrilato, e trimetilolpropano formal acrilato cíclico.

[0111] Para a obtenção de altas velocidades de impressão, são usados de preferência monômeros de baixa viscosidade de forma que possa ser obtida baixa viscosidade para a tinta de jato de tinta curável por radiação de radicais livres. Não obstante, na impressão por jato de tinta industrial também é requerida uma alta confiabilidade que permita a inclusão do sistema de impressão por jato de tinta em uma linha de produção. De acordo com uma concretização preferida, o monômero de baixa viscosidade perde menos do que 15% do seu peso quando é mantido sob 40°C durante 100 horas em um vaso cúbico aberto.

Corantes

[0112] A tinta de jato de tinta curável por radiação poderá conter um corante. Os corantes usados nas tintas curáveis podem ser corantes, pigmentos ou uma combinação dos mesmos. Podem ser usados pigmentos orgânicos e / ou inorgânicos.

[0113] O corante é de preferência um pigmento ou uma tinta polimérica, com maior preferência um pigmento de cor. Em aplicações de embalagens de alimentos, tintas de baixo peso molecular, por exemplo, menores do que 1000 Dalton, podem ainda migrar para o alimento ou ser extraídas pelo alimento dando a coloração não desejada do alimento, ou até mesmo pior reações alérgicas após consumir o alimento sólido ou líquido.

[0114] Os pigmentos podem ser pretos, brancos, ciano, magenta, amarelos, vermelhos, laranja, violeta, azul, verde, castanho, suas misturas e assemelhados. Este pigmento de cor pode ser selecionado a partir daqueles expostos por HERBST, Willy, et al.

Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications. 3rd edition. Wiley - VCH , 2004. ISBN 3527305769.

[0115] Pigmentos particulares preferidos são C.I. Pigmento amarelo 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 e 213.

[0116] Pigmentos particulares preferidos são C.I. Pigmento vermelho 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 e 272.

[0117] Pigmentos particulares preferidos são C.I. Pigmento violeta 19, 23, 32, e 37.

[0118] Pigmentos particulares preferidos são C.I. Pigmento azul 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 56, 61 e pigmentos de ftalocianina (em ponte) de alumínio.

[0119] Pigmentos particulares preferidos são C.I. Pigmento laranja 5, 13, 16, 34, 40, 43, 59, 66, 67, 69, 71 e 73.

[0120] Pigmentos particulares preferidos são C.I. Pigmento verde 7 e 36.

[0121] Pigmentos particulares preferidos são C.I. Pigment Brown 6 e 7.

[0122] Os pigmentos adequados incluem cristais misturados dos pigmentos preferidos particulares supracitados. Os cristais misturados também são referidos como soluções sólidas. Por exemplo, sob determinadas condições diferentes quinacridonas misturam-se umas com as outras para formarem soluções sólidas, que são totalmente diferentes das misturas físicas dos compostos e dos compostos propriamente ditos. Em uma solução sólida, as moléculas dos componentes entram nas mesmas treliças de

cristal, usualmente, mas nem sempre, que de um dos componentes. O padrão de difração de raio-x do sólido cristalino resultante é característico desse sólido e pode ser claramente diferenciado do padrão de uma mistura física dos mesmos componentes nas mesmas proporções. Nessas misturas físicas, o padrão de raio-x de cada um dos componentes pode ser diferenciado, e o desaparecimento de muitas destas linhas é um dos critérios da formação das soluções sólidas. Um exemplo comercialmente disponível é compreendido pela Cinquasia Magenta RT-355-D a partir da BASF AG.

[0123] O preto de carbono é preferido como um pigmento preto. Pigmentos pretos adequados incluem os pretos de carbono tais como o Pigment Black 7 (por exemplo, Carbon Black MA8® a partir da MITSUBISHI CHEMICAL), Regal® 400R, Mogul® L, Elftex® 320 a partir da CABOT Co., ou Carbon Black FW18, Special Black 250, Special Black 350, Special Black 550, Printex® 25, Printex® 35, Printex® 55, Printex® 90, Printex® 150T a partir da DEGUSSA. De acordo com uma concretização preferida, o pigmento preto de carbono usado é compreendido por pigmento que é dotado de menos que 0,15% de tolueno-fração extraível utilizando-se o método tal como descrito na seção III, parágrafo 5 da Resolution AP(89) 1 datada de 13 de setembro de 1989 publicada pelo Council of Europe.

[0124] É igualmente possível preparar misturas de pigmentos. Por exemplo, em alguma aplicação de tinta a jato de tinta uma tinta de jato de tinta preta neutra é preferido e pode ser obtido por exemplo, pela mistura de um pigmento preto e um pigmento ciano na tinta. Da mesma forma, pigmentos podem ser combinados para ampliar a gama de cores de um conjunto de tintas. A aplicação do jato de tinta também pode requerer uma ou mais cores

especiais. Prata e ouro são cores muitas vezes desejadas para tornar um produto mais atraente ao conferir-lhe uma aparência exclusiva.

[0125] Pigmentos não orgânicos também podem estar presentes nas tintas. Os pigmentos apropriados são C.I. Pigmento de metal 1, 2 e 3. Exemplos ilustrativos dos pigmentos inorgânicos incluem óxido de titânio, sulfato de bário, carbonato de cálcio, óxido de zinco, sulfato de chumbo, amarelo de chumbo, amarelo de zinco, óxido de ferro vermelho (III), vermelho de cádmio, azul ultramarino, azul da Prússia, verde de óxido de cromo, verde cobalto, âmbar, preto de titânio e preto de ferro sintético. No entanto, cuidados devem ser tomados para evitar a migração e extração de metais pesados em aplicação em alimentos. Na concretização preferida nenhum pigmento é usado que contenha um metal pesado selecionado a partir do grupo que consiste de arsênico, chumbo, mercúrio e cádmio. De acordo com uma concretização de maior preferência, nenhum pigmento inorgânico é usado na tinta de jato de tinta com a exceção do óxido de titânio e carbonato de cálcio.

[0126] As partículas de pigmentos na tinta de jato de tinta deverão ser suficientemente pequenas para permitir o fluxo livre da tinta através do dispositivo de impressão de jato de tinta, especialmente nos bicos de ejeção. É igualmente desejável utilizar partículas pequenas para intensidade de cor máxima e para retardar a sedimentação.

[0127] A dimensão de partícula de pigmento média numérica está situada de preferência entre 0,050 e 1 μm , com maior preferência entre 0,070 e 0,300 μm e com particularidade de preferência entre 0,080 e 0,200 μm . Com maior preferência, a dimensão de partícula de pigmento média numérica é não maior do que 0,150 μm . Uma

dimensão de partícula media menor do que 0,050 µm é menos desejável por diminuição da resistência à luz, mas principalmente também porque partículas de pigmento muito pequenas ou moléculas de pigmentos individuais das mesmas podem ser ainda extraídas em aplicações de embalagens de alimentos.

[0128] A dimensão de partícula de pigmento média numérica das partículas de pigmentos é melhor determinada com um Broboahaven Instruments Particle Sizer BI90plus baseado no princípio de dispersão de luz dinâmica. A tinta é então diluída, por exemplo, com acetato de etil para uma concentração de pigmento de 0,002%, em peso. As ajustagens de medição do BI90plus são: 5 execuções sob 23°C, ângulo de 90°, comprimento de onda de 635 nm e gráficos = função de correção.

[0129] No caso de uma tinta curável por radiação branca, utiliza-se de preferência um pigmento com um índice de refração maior do que 1,60, de preferência maior do que 2,00, com maior preferência maior do que 2,50 e com maior preferência maior do que 2,60. Os pigmentos brancos podem ser empregados isoladamente ou em combinação.

[0130] De preferência utiliza-se dióxido de titânio para o pigmento com um índice de refração maior do que 1,60. O óxido de titânio ocorre nas formas cristalinas do tipo anatásio, tipo rutilo e tipo broboaita. O tipo anatásio tem uma densidade relativamente baixa e é facilmente moído em finas partículas, enquanto que o tipo rutilo tem um índice de refração relativamente alto, exibindo um alto poder de cobertura. Qualquer um destes dois é utilizável nesta invenção. É preferível fazer o máximo uso possível das características e fazer seleções de acordo com o seu uso. O uso do tipo anatásio dotado de uma baixa densidade e uma pequena dimensão de partícula pode

conseguir estabilidade de dispersão superior, estabilidade de armazenamento e capacidade de ejeção da tinta. Pelo menos duas formas cristalinas diferentes podem ser usadas em combinação. O uso combinado do tipo anatásio e do tipo rutilo que exibe um elevado poder de coloração pode reduzir a quantidade total de óxido de titânio, conduzindo a uma estabilidade de armazenamento e desempenho de ejeção da tinta aperfeiçoadas.

[0131] Para o tratamento de superfície do óxido de titânio, é aplicado um tratamento aquoso ou um tratamento em fase gasosa, e um agente de tratamento de alumina-sílica é normalmente empregado. São suscetíveis de ser empregados alumina tratada, não tratada ou óxido de titânio e alumina-silica tratados.

[0132] O diâmetro de partícula médio numérico do óxido de titânio ou outros pigmentos brancos varia de preferência desde cerca de 50 até 500 nm, com maior preferência a partir de 150 até 400 nm, e ainda com maior preferência desde 200 até 350 nm. Poder de cobertura suficiente pode não ser obtido quando o diâmetro médio é menor do que 50 nm, e a capacidade de armazenamento e a adequabilidade de jateamento da tinta tende a ser degradada quando o diâmetro médio excede 500 nm. A determinação do diâmetro de partícula médio numérico é melhor desempenhada por espectroscopia de correlação de fóton sob um comprimento de onda de 633 nm com um laser 4mW HeNe em uma amostra diluída da tinta de jato de tinta pigmentada. Um analisador de dimensão de partícula adequado utilizado foi um MalvernTM nano-S disponível a partir da Goffin-Meyvis. Uma amostra pode, por exemplo, ser preparada pela adição de uma gota de tinta a uma cubeta que contém 1,5 ml de acetato de etil e misturada até ser obtida uma amostra homogênea. A dimensão de partícula medida é o valor médio de 3

medidas consecutivas que consistem de 6 execuções de 20 segundos.

[0133] De uma maneira geral os pigmentos são estabilizados no meio de dispersão por intermédio de agentes de dispersão, tais como agentes de dispersão ou agentes tensioativos poliméricos. Não obstante, a superfície dos pigmentos pode ser modificada para se obter os chamados pigmentos "auto dispersíveis" ou "auto dispersantes", ou seja, pigmentos que são suscetíveis de ser dispersados no meio de dispersão sem agentes de dispersão.

[0134] O pigmento é usado de preferência em uma dispersão de pigmentos usada para a preparação de tintas de jato de tinta em uma quantidade de 10 até 40%, em peso, com maior preferência de 15 até 30%, em peso, com base no peso total da dispersão de pigmentos. Em uma tinta de jato de tinta curável o pigmento está presente de preferência em uma quantidade de 0,1 até 20%, em peso, de preferência de 1 até 10%, em peso, com base no peso total da tinta de jato de tinta.

Agentes de Dispersão Poliméricos

[0135] Os agentes de dispersão poliméricos típicos são copolímeros de dois monômeros, mas poderão conter três, quatro, cinco ou mesmo mais monômeros. As propriedades dos agentes de dispersão poliméricos dependem da natureza dos monômeros e sua distribuição no polímero. Os agentes de dispersão copoliméricos de preferência são dotados das seguintes composições de polímeros:

- monômeros estatisticamente polimerizados (por exemplo, monômeros A e B polimerizados em ABBAABAB);
- monômeros polimerizados alternadamente (por exemplo, monômeros A e B polimerizados em ABABABAB);

- monômeros polimerizados em gradiente (afilados) (por exemplo, monômeros A e B polimerizados em AAABAABBABBB) ;
- copolímeros de blocos (por exemplo, monômeros A e B polimerizados em AAAAABBBBB) em que o comprimento de bloco de cada um dos blocos (2, 3, 4, 5 ou mesmo mais) é importante para a capacidade de dispersão do agente de dispersão polimérico;
- copolímeros de enxerto (os copolímeros de enxerto consistem de uma espinha dorsal polimérica com cadeias laterais poliméricas anexadas à espinha dorsal); e
- formas mistas destes polímeros, por exemplo, copolímeros de gradiente em blocos.

[0136] Agentes dispersantes poliméricos adequados estão listados na seção "Agentes de Dispersão", de uma forma mais específica [0064] até [0070] e [0074] até [0077], na EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS) incluída neste contexto como uma referência específica.

[0137] O agente de dispersão polimérico é dotado de preferência de um peso molecular médio em número Mn entre 500 e 30000, com maior preferência entre 1500 e 10000.

[0138] O agente de dispersão polimérico é dotado de preferência de um peso molecular médio ponderal Mw menor do que 100.000, com maior preferência menor do que 50.000 e ainda com maior preferência menor do que 30.000.

[0139] O agente de dispersão polimérico de preferência é dotado de uma polidispersividade PD menor do que 2, com maior preferência menor do que 1,75 e com maior preferência menor do que 1,5.

[0140] Exemplos comerciais de agentes de dispersão poliméricos são os seguintes:

- agentes de dispersão DISPERBYKTM disponíveis a partir da BYK CHEMIE GMBH;
- agentes de dispersão SOLSPERSETM disponíveis a partir da LUBRIZOL;
- agentes de dispersão TEGOTM DISPERSTM a partir da EVONIK;
- agentes de dispersão EDAPLANTM a partir da MÜNZING CHEMIE;
- agentes de dispersão ETHACRYLTM a partir da LYONDELL;
- agentes de dispersão GANEXTM a partir da ISP;
- agentes de dispersão DISPEXTM e EFKATM a partir da BASF;
- agentes de dispersão DISPONERTM a partir da DEUCHEM.

[0141] Os agentes de dispersão poliméricos particularmente preferidos incluem os agentes de dispersão SolsperseTM a partir da LUBRIZOL, agentes de dispersão EfkaTM a partir da BASF e agentes de dispersão DisperbykTM a partir da BYK CHEMIE GMBH. Os agentes de dispersão particularmente preferidos são os agentes de dispersão SolsperseTM 32000, 35000 e 39000 a partir da LUBRIZOL.

[0142] O agente de dispersão polimérico é usado de preferência em uma quantidade de 2 até 600%, em peso, com maior preferência 5 até 200%, em peso, com maior preferência 50 até 90%, em peso, com base no peso do pigmento.

Agentes Sinérgicos de Dispersão

[0143] Um agente sinérgico de dispersão usualmente consiste de uma parte aniônica e uma parte catiônica. A parte aniônica do agente sinérgico de

dispersão exibe uma determinada similaridade molecular com o pigmento de cor e a parte catiônica do agente sinérgico de dispersão consiste de um ou mais prótons e / ou cátions para compensar a carga da parte aniônica do agente sinérgico de dispersão.

[0144] O agente sinérgico de dispersão é adicionado de preferência em uma quantidade menor do que o(s) agente(s) de dispersão polimérico(s). A relação do agentes de dispersão polimérico / agente sinérgico de dispersão depende do pigmento e deverá ser determinada experimentalmente. Tipicamente a relação %, em peso, agente de dispersão polimérico / %, em peso, agente sinérgico de dispersão é selecionada entre 2:1 até 100:1, de preferência entre 2:1 e 20:1.

[0145] Os agentes sinérgicos de dispersão adequados que são encontrados disponíveis comercialmente incluem SolspperseTM 5000 e SolspperseTM 22000 a partir da LUBRIZOL.

[0146] Pigmentos particulares preferidos para a tinta magenta usada são um pigmento de dicetopirrolo-pirrole ou um pigmento de quinacridona. Os agentes sinérgicos de dispersão adequados incluem aqueles expostos em EP 1790698 A (AGFA GRAPHICS), EP 1790696 A (AGFA GRAPHICS), WO 2007/060255 (AGFA GRAPHICS) e EP 1790695 A (AGFA GRAPHICS).

[0147] Na dispersão de C.I. Pigmento Azul 15:3, prefere-se o uso de um agente sinérgico de dispersão de Cu-ftalocianina sulfonado, por exemplo, SolspperseTM 5000 a partir da LUBRIZOL. Os agentes sinérgicos de dispersão adequados para tintas de jato de tinta de cor amarela incluem aqueles expostos na EP 1790697 A (AGFA GRAPHICS).

Inibidores de polimerização

[0148] A tinta para jato de tinta curável por meio de radiação pode conter um inibidor de polimerização. Os inibidores de polimerização que são adequados incluem antioxidantes do tipo fenol, estabilizadores de luz de amina retardada, antioxidantes do tipo fósforo, éter monometílico de hidroquinona comumente usado em monômeros de (met)acrilato, e hidroquinona, t-butilcatecol, pirogalol também podem ser usados.

[0149] Os inibidores comerciais que são adequados são compreendidos, por exemplo, por SumilizerTM GA-80, SumilizerTM GM e SumilizerTM GS produzidos pela Sumitomo Chemical Co. Ltd.; GenoradTM 16, GenoradTM 18 e GenoradTM 20 a partir da Rahn AG; IrgastabTM UV10 e IrgastabTM UV22, TinuvinTM 460 e CGS20 a partir da Ciba Specialty Chemicals; FloorstabTM UV série (UV-1, UV-2, UV-5 e UV-8) a partir da Kromachem Ltd, AdditolTM S série (S100, S110, S120 e S130) a partir da Cytec Surface Specialties.

[0150] Uma vez que a adição excessiva destes inibidores de polimerização diminuirá a sensibilidade da tinta à cura, prefere-se que a quantidade capaz de prevenir a polimerização seja determinada antes da mistura. A quantidade de um inibidor de polimerização é de preferência mais baixa do que 2 %, em peso, do total tinta de jato de tinta.

[0151] De acordo com uma concretização preferida, o inibidor de polimerização é compreendido por um inibidor de polimerização, de preferência que contém um ou mais grupos acrilato para a obtenção de boa reatividade.

Agentes tensioativos

[0152] A composição ou tinta de jato de tinta curável por radiação poderá conter pelo menos um agente tensioativo. O agente tensioativo pode ser

aniônico, catiônico, não-iônico, ou zwiter-iônico e é de preferência adicionado em uma quantidade total menor do que 3 %, em peso, com base no peso total da tinta e com particularidade em um total menor do que 1%, em peso, com base no peso total da tinta de jato de tinta curável de radicais livres.

[0153] Os agentes tensioativos preferidos são selecionados a partir de agentes tensioativos de flúor (tais como hidrocarbonetos fluorados) e agentes tensioativos de silicone. Os agentes tensioativos de silicone são de preferência siloxanos e podem ser alcoxilados, poliéter modificados, poliéter modificados hidroxi funcionais, amina modificados, epoxi modificados e outras modificações ou as suas combinações. Os siloxanos preferidos são poliméricos, por exemplo, polidimetilsiloxanos.

[0154] Os agentes tensioativos de silicone comerciais preferidos incluem BYKTM 333 e BYKTM UV3510 a partir da BYK Chemie.

[0155] De acordo com uma concretização preferida, o agente tensioativo é compreendido por um composto polimerizável.

[0156] Agentes tensioativos de silicone polimerizáveis preferidos incluem um agente tensioativo de silicone (met) acrilatado. Com maior preferência o agente tensioativo de silicone (met) acrilato é um agente tensioativo de silicone acrilatado, porque os acrilatos são mais reativos do que os metacrilatos.

[0157] De acordo com uma concretização preferida, o agente tensioativo de silicone (met) acrilatado é compreendido por um polidimetilsiloxano (met) acrilatado poliéter modificado ou um polidimetilsiloxano (met) acrilatado poliéster modificado.

[0158] Os agentes tensioativos de silicone (met) acrilatados disponíveis comercialmente preferidos incluem: EbecrylTM 350, um diacrilato de silicone a partir da Cytec; o polidimetilsiloxano acrilatado poliéster modificado BYKTM UV3500 e BYKTM UV3530, o polidimetilsiloxano acrilatado poliéster modificado BYKTM UV3570, todos manufaturados pela BYK Chemie; TegoTM Rad 2100, TegoTM Rad 2200N, TegoTM Rad 2250N, TegoTM Rad 2300, TegoTM Rad 2500, TegoTM Rad 2600, and TegoTM Rad 2700, TegoTM RC711 a partir da EVONIK; SilaplaneTM FM7711, SilaplaneTM FM7721, SilaplaneTM FM7731, SilaplaneTM FM0711, SilaplaneTM FM0721, SilaplaneTM FM0725, SilaplaneTM TM0701, SilaplaneTM TM0701T todos manufaturados pela Chisso Corporation; e 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 e UTT-1012 todos manufaturados pela Gelest, Inc.

Preparação de Composições Curáveis por Radiação e Tintas de Jato de Tinta

[0159] O método de preparação de uma composição curável por radiação de acordo com a presente invenção é realizado de preferência pela mistura de: a) pelo menos um óxido de bisacilfosfina não polimérico, não-polimerizável; b) pelo menos um monômeros que compreende pelo menos um grupo éter vinílico e pelo menos um grupo polimerizável selecionado a partir do grupo que consiste de um grupo acrilato e um grupo metacrilato; e c) pelo menos uma tioxantona polimerizável ou polimérica, com a condição de que se a pelo menos uma tioxantona polimerizável ou polimérica não contiver qualquer grupo amina terciária que a composição curável por radiação inclua ainda pelo menos um co-iniciador de amina terciária selecionado a partir do grupo que consiste de etil-hexil-4-dimetilamino benzoato, a

co-iniciador polimerizável que contém uma amina terciária e um co-iniciador polimérico que contém a amina terciária.

[0160] A preparação das tintas de jato de tinta pigmentadas curáveis por radiação é amplamente conhecida daqueles versados na técnica. Métodos de preparação preferidos encontram-se expostos nos parágrafos [0076] a [0085] da WO 2011/069943 (AGFA).

Métodos de impressão por jato de tinta

[0161] Um método de impressão por jato de tinta de acordo com uma concretização preferida da invenção inclui as etapas de: (1) jatear pontos de tinta sobre um substrato de uma tinta de jato de tinta curável por radiação que compreende a) pelo menos um óxido de bisacilfosfina não polimérica, não polimerizável; b) pelo menos um monômeros que compreende pelo menos um grupo de éter vinílico e pelo menos um grupo polimerizável selecionado a partir do grupo que consiste de um grupo acrilato e um grupo metacrilato; e c) pelo menos uma tioxantona polimerizável ou polimérica, com a condição de que se a pelo menos uma tioxantona polimerizável ou polimérica não contém grupo amina terciária que a composição curável por radiação inclua pelo menos um co-iniciador de amina terciária selecionado a partir do grupo que consiste de etilhexil-4-dimetilamino benzoato, um co-iniciador polimerizável que contém uma amina terciária e um co-iniciador polimérico que contém uma amina terciária; em que o dito óxido de bisacilfosfina está presente em uma concentração de não mais do que 4%, em peso, com base no peso total da composição curável por radiação definida anteriormente neste contexto; e (2) curar pelo menos parcialmente os pontos de tinta jateados. A cura pelo menos parcial da tinta de jato de tinta curável por

radiação é realizada de preferência utilizando-se um ou mais LEDs de UV.

Dispositivo de impressão por jato de tintas

[0162] A tinta de jato de tinta curável por radiação de radicais livres pode ser jateada por meio de um ou mais cabeçotes de impressão que ejetam pequenas gotículas de uma maneira controlada através de bicos sobre um substrato que se movimenta em relação ao(s) cabeçote(s) de impressão.

[0163] Um cabeçote de impressão preferido para o sistema de impressão por jato de tinta é compreendido por um cabeçote piezo elétrico. A impressão por jato de tinta piezo elétrica é baseada no movimento de um transdutor de cerâmica piezo elétrico quando uma tensão é aplicada ao mesmo. A aplicação de uma tensão muda a forma do transdutor piezelétrico de cerâmica no cabeçote de impressão criando um vazio, o qual é então preenchido com tinta. Quando a tensão é novamente removida, a cerâmica expande-se para a sua forma original, ejetando uma gota de tinta a partir do cabeçote de impressão. Não obstante, a impressão pelo método de jato de tinta de acordo com a presente invenção não fica restringida à impressão por jato de tinta piezelétrica. Outros cabeçotes de impressão por jato de tinta podem ser utilizados e incluem vários tipos, tais como um tipo contínuo.

[0164] O cabeçote de impressão por jato de tinta normalmente efetua a varredura para trás e para frente numa direção transversal em toda a superfície receptora de tinta em movimento. Muitas vezes o cabeçote de impressão por jato de tinta não imprime no caminho de volta. A impressão bi-direcional é preferida para obtenção de um elevado rendimento de área. Outro método de impressão preferido é por meio de um "processo de impressão

de passagem única", que pode ser realizado pela utilização de um cabeçote de impressão por jato de tintas ou de múltiplos cabeçotes escalonados de impressão por jato de tinta de página ampla que abrangem a totalidade da largura da superfície receptora de tinta. Em um processo de impressão de passagem única os cabeçotes de impressão por jato de tinta usualmente permanecem estacionários e a superfície do substrato é transportada sob os cabeçotes de impressão por jato de tinta.

Dispositivos de cura

[0165] A composição ou tinta de jato de tinta curável por radiação de acordo com a presente invenção pode ser curada por meio de exposição à radiação actínica, de preferência à radiação ultravioleta.

[0166] Na impressão por jato de tinta, os meios de cura podem ser dispostos em combinação com o cabeçote de impressão da impressora de jato de tinta, deslocando-se com o mesmo de forma tal que a radiação de cura é aplicada logo em seguida ao jateamento. Essa cura rápida é por vezes referida como "cura de pino" e usada para aumentar a qualidade de imagem pelo controle da dimensão do ponto. De preferência esses meios de cura consistem de um ou mais LEDs de UV. Em tal disposição, pode ser difícil proporcionar outros tipos de meios de cura que sejam suficientemente pequenos para ser conectados ao cabeçote de impressão e deslocar-se em conjunto com o mesmo. Por essa razão, poderá ser empregada uma fonte de radiação fixa estática, por exemplo, um fonte de luz UV de cura, conectada à fonte de radiação por intermédio de meios condutores de radiação flexíveis tais como um feixe de fibra óptica ou um tubo flexível de interior refletor. De uma forma alternativa, a radiação actínica pode ser fornecida a partir de uma fonte fixa para o cabeçote de

radiação por meio de uma disposição de espelhos incluindo um espelho no cabeçote de impressão.

[0167] A fonte de radiação também pode ser uma fonte de radiação alongada que se estende transversalmente através do substrato a ser curado. Ela pode ficar disposta adjacente ao percurso transversal do cabeçote de impressão de forma que as fiadas subsequentes das imagens formadas pelo cabeçote de impressão são levadas a passar, passo a passo ou continuamente, por baixo dessa fonte de radiação.

[0168] Qualquer fonte de luz ultravioleta, tal como parte da luz emitida pode ser absorvida pelo foto iniciador ou sistema foto iniciador, pode ser empregada como uma fonte de radiação, tais como uma lâmpada de mercúrio de alta ou baixa pressão, um tubo de cátodo frio, uma luz negra, um LED ultravioleta, um laser ultravioleta, e um flash de luz. Destes, a fonte preferida é aquela que exibe uma contribuição de UV de comprimento de onda relativamente longo tendo um comprimento de onda dominante de 300-400 nm. De uma forma específica, é preferida uma fonte de luz UV-A devido à reduzida dispersão de luz com a mesma que resulta em cura interior mais eficiente.

[0169] A radiação de UV é de uma maneira geral classificada como UV-A, UV-B, e UV-C da seguinte forma:

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

[0170] De acordo com uma concretização preferida, o dispositivo de impressão por jato de tinta contém um ou mais LEDs de UV com um comprimento de onda maior do que 360 nm, de preferência um ou mais LEDs de UV

com um comprimento de onda maior do que 380 nm, e com maior preferência LEDs de UV com um comprimento de onda de cerca de 395 nm.

[0171] Além disso, é possível curar a imagem utilizando-se, consecutivamente ou simultaneamente, duas fontes de luz de diferentes comprimentos de onda ou luminância. Por exemplo, a primeira fonte de UV- pode ser selecionada para ser rica em UV-C, em particular na faixa de 260 nm-200 nm. A segunda fonte de UV pode ser então rica em UV-A, por exemplo, uma lâmpada dopada com gálio, ou uma lâmpada diferente alta tanto em UV-A quanto em UV-B. Constatou-se que o uso de duas fontes de UV-tem vantagens, por exemplo, uma rápida velocidade de cura e um alto grau de cura.

[0172] Para facilitar a cura, o dispositivo de impressão por jato de tinta muitas vezes inclui uma ou mais unidades de esgotamento oxigênio. As unidades de esgotamento oxigênio colocam uma manta de nitrogênio ou de outro gás relativamente inerte (por exemplo, CO₂), com posição ajustável e concentração de gás inerte ajustável, a fim de reduzir a concentração de oxigênio no ambiente de cura. Os níveis de oxigênio residual usualmente são mantidos tão baixos quanto 200 ppm, mas estão de uma maneira geral na faixa de 200 ppm até 1200 ppm.

Substratos e Embalagem

[0173] Não existe limitação real para o tipo de substrato. Os substratos podem ser dotados de superfícies de cerâmica, metálicas, de madeira, papel ou poliméricas para impressão. O substrato também pode ser dotado de preparador, por exemplo, por meio de um preparador ou tinta brancos. Não obstante, as vantagens da composição curável por radiação e jato de tinta da invenção

podem ser usadas de forma especialmente vantajosa em substratos para embalagens de alimentos ou produtos farmacêuticos. A embalagem de alimentos é compreendida como incluindo igualmente embalagens para líquidos e bebidas tais como leite, água, Coca, cerveja, óleo vegetal e outros assemelhados.

[0174] A invenção é usada vantajosamente para proporcionar embalagens de alimentos, especialmente embalagens de alimentos "primárias". A embalagem de alimento primária é o material que primeiro envolve o produto e contém o mesmo. Esta usualmente é a unidade de menor tamanho de distribuição ou uso e é a embalagem que fica em contacto direto com o conteúdo. Naturalmente, por razões de segurança do alimento, as composições e tintas de jato de tinta curáveis por radiação também podem ser usadas para embalagem secundária e terciária. A embalagem secundária fica por for a da embalagem primária, talvez para agrupar embalagens primárias entre si. A embalagem terciária é usada para o manuseio a granel, para o armazenamento e para transporte. A forma mais comum da embalagem terciária é compreendida por uma carga de unidade paletizada que se acondiciona hermeticamente em recipientes.

[0175] O substrato pode ser poroso, tal como, por exemplo, substratos têxteis, de papel e de papelão, ou substratos substancialmente não absorventes tais como, por exemplo, um substrato de plástico dotado de uma superfície de tereftalato de polietileno.

[0176] Os substratos preferidos incluindo as superfícies de polietileno, polipropileno, policarbonato, cloreto de polivinil, poliésteres tais como tereftalato de polietileno (PET), naftalato de polietileno (PEN) e polilactida (PLA) e poliimida.

[0177] O substrato também pode ser um substrato de papel, tal como papel comum ou papel revestido de resina, por exemplo, papel revestido de polietileno ou polipropileno. Não há nenhuma limitação real sobre o tipo de papel e inclui papel de jornal, papel de revista, o papel de escritório, papel de parede, mas também papel de gramatura mais alta, de forma usual referido como papelões, tais como aglomerado alinhado branco, papelão corrugado e papelão de embalagem.

[0178] Os substratos podem ser transparentes, translúcidos, ou opacos. Os substratos opacos preferidos incluem o chamado papel sintético, tal como as classes Synaps™ a partir da Agfa-Gevaert que são uma folha de tereftalato de polietileno opaco dotada de uma densidade de 1,10 g/cm³ ou mais.

[0179] Não há qualquer restrição quanto à forma do substrato. Ele poderá ser uma folha lisa, tal como uma folha de papel ou uma película polimérica ou ele poderá ser um objeto tridimensional tal como, por exemplo, um copo de café de plástico. O objeto tridimensional também pode ser um recipiente tal como uma garrafa ou um galão para incluir, por exemplo, óleo, xampu, inseticidas, pesticidas, solventes, diluentes ou outros tipos de líquidos.

[0180] De acordo com uma concretização preferida, o substrato é uma embalagem, com maior preferência uma embalagem para alimentos, tais como um envoltório para uma barra de chocolate.

EXEMPLOS

Materiais

[0181] Todos os materiais usados nos exemplos expostos em seguida foram encontrados facilmente disponíveis a partir de fontes convencionais tais como

Sigma-Aldrich (Belgium) e Acros (Belgium) a não ser que de outro modo especificado. A água utilizada é compreendida por água desmineralizada.

[0182] PB15:4 é um pigmento C.I. Pigmento Azul 15:4 para o qual foi utilizado Sun FastTM Blue 15:4 a partir da SUN CHEMICAL.

[0183] PV19 é um pigmento C.I. Pigmento Violeta 19 para o qual foi utilizado Sun QuindoTM Red 19 a partir da SUN CHEMICAL.

[0184] PR57 é um pigmento C.I. Pigmento Vermelho 57.1 para o qual foi utilizado SymylerTM Brilliant Carmine 6B350SD a partir da SUN CHEMICAL.

[0185] PY150 é um pigmento C.I. Pigmento Amarelo 150 para o qual foi utilizado CromophtalTM yellow LA2 a partir da BASF.

[0186] SB550 é um pigmento preto de carbono para o qual foi utilizado Special BlackTM 550 a partir da EVONIK (DEGUSSA).

[0187] DB162 é uma abreviatura de pigmento usada para o agente de dispersão DisperbykTM 162 disponível a partir da BYK CHEMIE GMBH do qual foi removida a mistura de solventes de 2-metoxi-1-metiletilacetato, xileno e butilacetato. O agente de dispersão polimérico é compreendido por um agente de dispersão poliéster - poliuretano na base da caprolactona e diisocianato de tolueno dotado de um valor de amina de 13 mg KOH/g, um Mn de cerca de 4,425 e um Mw de cerca de 6,270.

[0188] IC819 é compreendido por um fotoiniciador de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina disponível como IrgacureTM 819 a partir da BASF.

[0189] BHT é uma abreviatura para 2,6-di-terc.butil-4-metilfenol (CASRN128-37-0) a partir da ALDRICH CHEMICAL CO.

[0190] STAB UV10 é compreendido por 4-hidroxi -2,2,6,6-tetrametilpiperidino oxi sebacato, disponível como IrgastabTM UV 10 a partir da BASF.

[0191] EHA é compreendido por 2-etilhexil 4-dimetilamino benzoato disponível como GenocureTM EHA a partir da RAHN.

[0192] INHIB é compreendido por uma mistura que forma um inibidor de polimerização que é dotado de uma composição de acordo com a Tabela 3.

Table 3

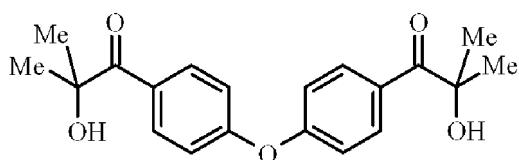
Componentes	% , em peso
VEEA	82,4
p-metoxifenol	4,0
BHT	10,0
Cupferron TM AL	3,6

[0193] CupferronTM AL é compreendido por N-nitrosufenilhidroxilamina de alumínio a partir da WAKO CHEMICALS LTD.

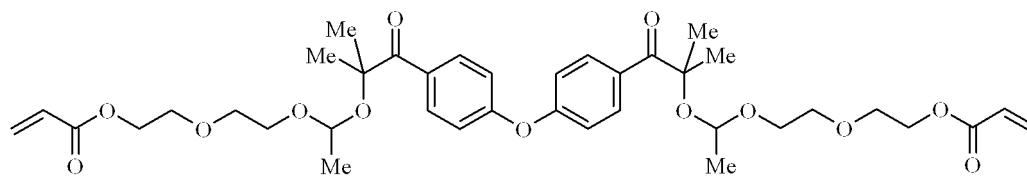
[0194] VEEA é compreendido por 2-(2-viniloxietoxi)etil acrilato, um monômero difuncional disponível a partir da Nippon Shboaubai, Japan.

[0195] DPGDA é compreendido por dipropileno glicoldiacrilato a partir da SARTOMER.

[0196] EsacureTM KIP160 é compreendido por uma α-hidroxicetona difuncional disponível a partir da LAMBERTI e que é dotada de estrutura química structure:

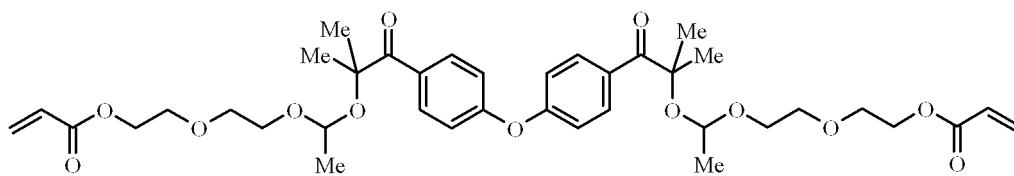
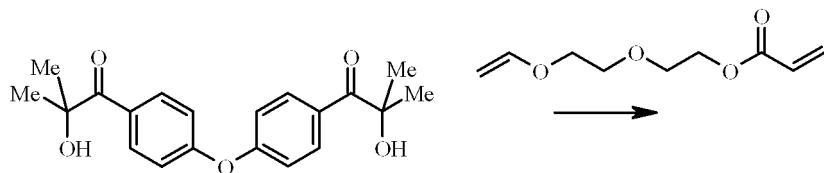


[0197] KIPVEEA é compreendido por um iniciador polimerizável Norrish tipo I que é dotado da estrutura química :



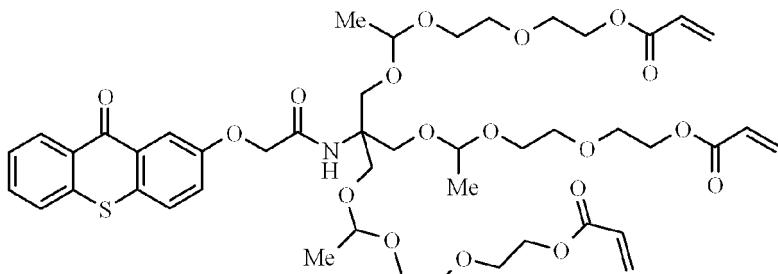
e

foi preparado da forma exposta em seguida:



Uma mistura de 119,75 g (0,350 mol) EsacureTM KIP160, 380.10 g VEEA and 1,54 g BHT foi aquecida para 85°C. Adicionaram-se 9,99 g de tosilatos de poli(vinilpiridínio) e deixou-se que a reação continuasse durante 10 horas sob 85°C. Deixou-se a mistura de reação esfriar para a temperatura ambiente e o catalisador foi removido por meio de filtração. A solução foi usada dessa forma no conjunto de tinta da invenção e na comparativa. A concentração foi determinada por meio de análise ¹H-NMR da solução. A concentração de iniciador foi de 51,6%, em peso.

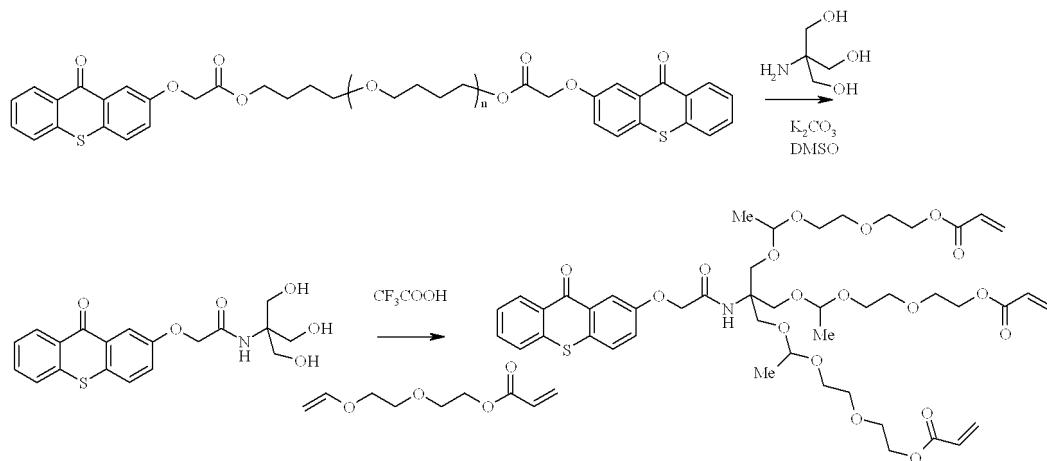
[0198] AXANTH é compreendido por uma tioxantona polimerizável de acordo com a Fórmula (AX-1) :



Fórmula (AX-

1).

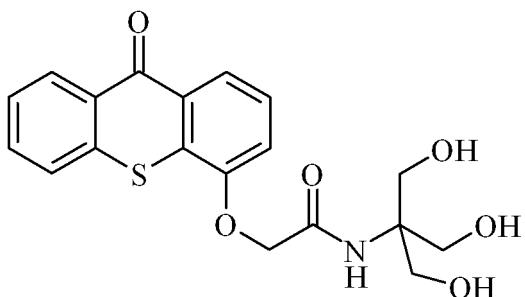
Este fotoiniciador foi sintetizado da seguinte forma:



Etapa 1 : a aminólise de Omnipol™ TX

Dissolveram-se 395 g de Omnipol™ TX, fornecido pela IGM, em 1850 ml de dimetil sulfóxido. A mistura de reação foi aquecida para 60°C e adicionaram-se 363 g (3 mol) de tris(hidroximetil)aminometano e 415 g (3 mol) de carbonato de potássio. Deixou-se que a reação continuasse durante 2 horas sob 60°C. Deixou-se que a mistura de reação esfriasse para a temperatura ambiente. Os sais precipitados foram removidos por meio de filtração e a mistura de reação foi adicionada a uma mistura de 1500 ml de água e 250 ml de acetona. A tioxantona intermediária precipitou-se a partir do meio, foi isolada por meio de filtração e submetida a secagem. A tioxantona bruta foi tratada com 1500 ml de acetona, isolada por meio de filtração e submetida a secagem. Foram então isolados 260

g da tioxantona (análise de TLC- : RP-C18 (Partisil™ KC18F, fornecido pela Whatman), eluente MeOH / 0,5 M NaCl, $R_f = 0,55$). A análise de TLC mostrou a presence de uma pequena quantidade de uma estrutura isomérica ($R_f = 0,60$). A seguinte estrutura foi atribuída ao isômero:



O intermediário foi utilizzado ainda como uma mistura do isômero principal e do isômero secundário .

Etapa 2 : a adição a VEEA :

Adicionaram-se 22 g (58 mmol) do amido-trihidroxi-tioxantona ao VEEA 227,8 g (1,224 mol). 0,13 g (86 µl, 1,16 mmol) ácido trifluoroacético e 0,25 g (1,16 mmol) de BHT e a mistura foi aquecida até 77°C. Deixou-se a reação continuar sob 77°C durante 16 horas. Deixou-se que a reação esfriasse para a temperatura ambiente e adicionaram-se 20 g de Lewatit M600 MB ativado. A mistura foi submetida a agitação durante quatro horas sob a temperatura ambiente. O permutador iônico foi removido por filtração. Utilizou-se AX-1 na forma de uma solução em VEEA. (Análise de TLC: RP-C18 (Partisil™ KC18F, fornecido pela Whatman), eluente: MeOH / 0,5 M NaCl 80/20, $R_f = 0,18$). Com base em análise de $^1\text{H-NMR}$, a solução continha 19%, em peso, de AX-1.

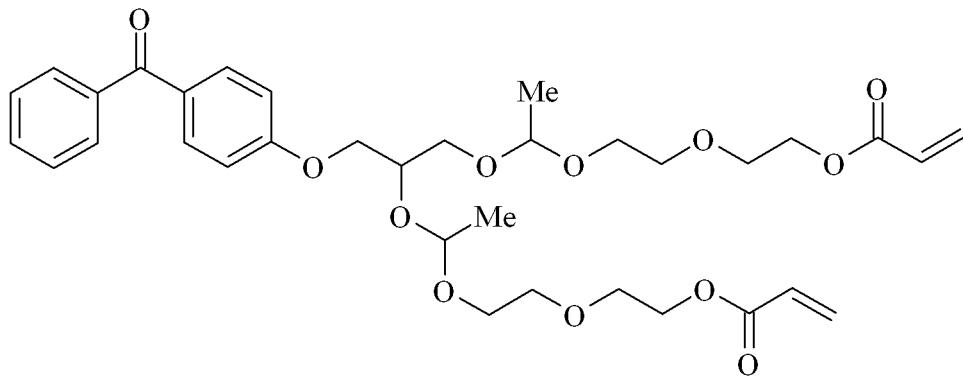
[0199] UV3510 é compreendido por Byk™ UV3510, um polidimetilsiloxano polieter modificado, fornecido pela BYK Chemie GmbH.

[0200] BYKTM 333 é compreendido por um polidimetilsiloxano poliéster modificado a partir da BYK Chemie GmbH.

[0201] PET100 é compreendido por 100 µm de um substrato PET não substituído tendo na parte traseira uma camada anti bloqueio com propriedades antiestáticas disponível a partir da AGFA-GEVAERT na forma de P100C PLAIN/ABAS.

[0202] SR295 é compreendido por tetraacrilato de pentaeritritol disponível como SartomerTM 295 a partir da SARTOMER.

[0203] BP-1 V125420 é compreendido por uma solução a 30%, em peso, em VEEA da benzofenona polimerizável de acordo com a Fórmula:

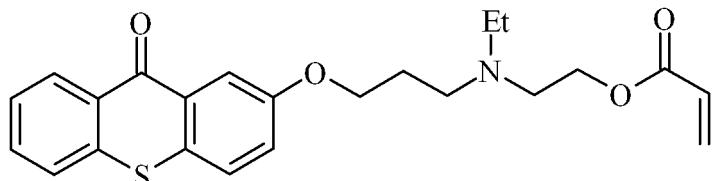


BP-1 foi preparado de acordo com a WO 2010/069758 (AGFA), vide síntese de INI-7.

[0204] OmnipolTM BP é compreendido por uma benzofenona polimérica disponível a partir da IGM Resins.

[0205] GenopolTM AB-1 é compreendido por uma amina terciária polimérica disponível a partir daRAHN.

[0206] TN-1b é compreendido por uma tioxantona polimerizável que contém uma amina terciária de acordo com

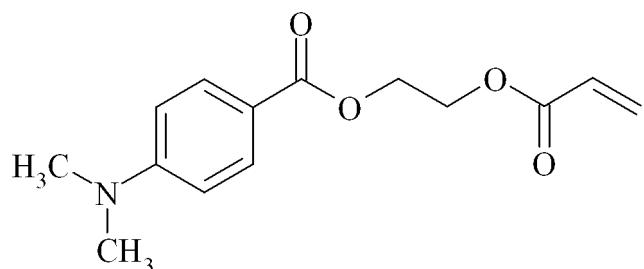


a Fórmula:

TN-1b foi preparado de acordo com a WO 2009/147057 (AGFA), vide síntese de INI-12.

[0207] EPD é compreendido por etil 4-dimetilaminobenzoato, disponível sob o nome comercial de GenocureTM EPD a partir da RAHN AG.

[0208] EPDPOL é compreendido por um co-iniciador polimerizável, que é dotado da seguinte estrutura:



e foi preparado tal como discutido no exemplo 1 da EP 2033949 A (AGFA).

Métodos de Medição

1. Viscosidade

[0209] A viscosidade da tinta de jato de tinta foi medida utilizando-se um viscosímetro Broboafield DV-II+ sob 25°C sob 12 rotações por minuto (RPM) utilizando-se um fuso CPE 40. Isto corresponde a uma taxa de cisalhamento de 90 s⁻¹.

[00211] A avaliação foi realizada de acordo com um critério descrito na Tabela 4.

Tabela 4

Avaliação	Critério
o	

BOM	$\leq 50 \text{ mPa.s}$
Não BOM	$> 50 \text{ mPa.s}$

2. Tensão de Superfície

[0211] A tensão de superfície estática das tintas curáveis por radiação foi medida com um tensiômetro KRÜSS r K9 a partir da KRÜSS GmbH, Germany sob 25°C Depois de 60 segundos.

3. Dimensão média de partícula

[0212] A dimensão de particular das partículas de pigmento em uma dispersão de pigmentos foi determinada por meio de espectroscopia de correlação de fótons sob um comprimento de onda de 633 nm com um laser 4mW HeNe em uma amostra diluída da dispersão de pigmentos. O analisador de dimensão de partículas utilizado foi um Malvern™ nano-S disponível a partir da Goffin-Meyvis.

[0213] A amostra foi preparada por meio de adição de uma gota da dispersão de pigmentos a uma cubeta que contém 1,5 ml de acetato de etil e misturada até ser obtida uma amostra homogênea. A dimensão de partícula medida é o valor médio de 3 medições consecutivas que consistem de 6 execuções de 20 segundos.

3. Velocidade de cura de LED

[0214] Uma composição curável por radiação foi aplicada por revestimento em um substrato A PET100, utilizando-se um revestidor de barra e uma barra de fio de 10 µm. A amostra revestida foi montada em uma correia, transportando a amostra sob um dispositivo de cura Phoseon™ Fire Line 125 LED com um comprimento de onda de saída de 395 nm, sob uma velocidade de 30 m/min. utilizando-se saída de 4 W a uma distância de 4,5 mm a partir do LED. A velocidade de cura foi avaliada com base no dano visual quando se utilizou uma ponta Q, resultando em uma pontuação que varia a partir de 0 para nenhum dano

visual de modo algum, até 5 para a remoção completa do revestimento.

[0215] A avaliação foi realizada de acordo com um critério descrito na Tabela 5.

Tabela 5

Avaliação	Critério
BOM	pontuação de 0 e 1
Não BOM	pontuação desde 3 até 5

4. Migráveis

[0216] Antes da análise, diversas folhas das amostras foram empilhadas e armazenadas durante 10 dias sob 45°C com um peso de 60 kg no topo para imitar a compensação a partir do lado impresso para o lado do alimento como pode ser encontrado na impressão de bobina a bobina ou empilhamento da matéria impressa. A amostra no meio da pilha foi usada para análise. Células de extração conforme EN 1186-1 (célula tipo B) foram usadas nas experiências de migração. Dois círculos com um diâmetro de 15 cm foram cortados a partir de uma amostra impressa. Os dois círculos foram montados nas células de extração com o lado não revestido em contacto com o solvente de extração. As células foram preenchidas com iso-octano como simulador de alimento. As células foram armazenadas sob 20°C durante 2 dias. O extrato foi filtrado sobre um filtro de 0,2 µm e analisado com HPLC para quantificação dos diferentes componentes da tinta.

[0217] O método cromatográfico utilizou uma coluna Alltech Alltima™ C18 5µm (150 x 3.2 mm) fornecida pela Grace. Uma taxa de fluxo de 0,5 ml/min. foi usada sob uma temperatura de 40°C. Usaram-se execuções de diferentes gradients de HPLC para evitar erros nas quantidades detectadas de components de tinta pela

sobreposição dos picos. As condições de gradiente e solventes utilizados estão sumariados na Tabela 4 até à Tabela 8. Detecção de série de diodos foi utilizada sob 204 nm para os acrilatos e sob a respectiva absorção específica máxima dos diferentes compostos da tinta.

[0218] Injetaram-se 15 µL do extrato e a concentração dos diferentes componentes de tinta foi determinada utilizando-se amostras de referência. O mesmo volume de injeção foi usado para as soluções de referência. Na dependência do composto de tinta entre 1 e 10 mg destas referências foram dissolvidos em 50 ml de CH₃CN e diluídos do mesmo. Linhas de calibração foram estabelecidas a partir de 5 ppb de alimento até 100 ppb de alimento. Se as calibrações mostraram um comportamento linear foi utilizada uma calibração de um ponto de 10 ppb de alimentos.

Tabela 6

Tipo de solvente	Solvente
A	H ₂ O
B	CH ₃ CN
C	Água 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

Tabela 7

Tempo (min.)	%A	%B
0	55	45
6	55	45
11	0	100

30	0	100
31	55	45
38	55	45

Table 8

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

Tabela 9

Tempo (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

Tabela 10

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

[0219] A avaliação foi realizada de acordo com um critério descrito na Tabela 11.

Tabela 11

Avaliação	Critério
BOM	Abaixo dos limites de migração constantes do anexo 6 da Portaria suíça 817.023.21
Não BOM	Acima dos limites de migração constantes do anexo 6 da Portaria suíça 817.023.21

5. Estabilidade no Transporte

[0220] Duas amostras de uma composição curável por radiação foram aplicadas em uma película PET de 50 µm de espessura com um revestimento de estireno-butadieno-estireno de 5 µm para vedação utilizando-se um revestidor de barra e um barra de fio de 10 µm. As amostras revestidas foram curadas utilizando-se um transportador Fusion DRSE-120, equipado com uma lâmpada Fusion VPS/1600 (bulbo D).

[0221] Uma de uma composição curável por radiações foi, antes de ser aplicada e curada, primeiro armazenada durante 7 dias sob 60°C e então durante 7 dias sob 8°C. Este armazenamento foi uma simulação das temperaturas que podem ocorrer durante o transporte. As propriedades da velocidade de cura por LED e os migráveis foram comparados para as duas amostras.

[0222] A avaliação foi realizada de acordo com um critério descrito na Tabela 12.

Tabela 12

Avaliação	Critério
BOM	Nenhuma ou diferença mínima nas propriedades

Não BOM	Grande diferença nas propriedades
---------	-----------------------------------

6. Odor

[0223] A composição curável por radiação foi aplicada a um substrato A PET100, utilizando-se um revestidor de barra e uma barra de fio de 10 µm. A amostra revestida foi montada em uma correia, transportando a amostra duas vezes sob um dispositivo de cura Phoseon™ Fire Line 125 LED com um comprimento de onda de saída de 395 nm, sob uma velocidade de 30 m/min. utilizando-se uma saída de 12 W a uma distância de 4,5 mm a partir do LED. Uma amostra de 4,5 cm x 7 cm foi cortada em pedaços de cerca de 1 cm² e mantidas em uma garrafa de vidro fechada durante 2 horas sob a temperatura ambiente. A garrafa foi aberta depois de 18 horas e um painel de quatro pessoas avaliou o cheiro de acordo com um critério descrito na Tabela 13.

Tabela 13

Avaliação	Critério
0	Nenhum cheiro
1	Quase sem cheiro
2	Cheiro fraco
3	Cheiro claramente diferenciado
4	Cheiro forte

[0224] Foi feita uma média dos avaliações dadas pelo painel de quatro pessoas

EXEMPLO 1

[0225] Este exemplo ilustra um conjunto de tintas de jato de tinta CMYK de baixa migração tendo a composição curável por radiações de acordo com a presente invenção

por Radiação

[0226] Primeiro prepararam-se dispersões de pigmentos concentradas CPC-1, CPM-1, CPM-2, CPY-1 e CPK-1.

Preparação da Dispersão de Pigmento Ciano Concentrado CPC-1

[0227] Uma solução a 30%, em peso, de DB162 em VEEA foi preparada. Adicionaram-se 7,5 kg de PB15:4 a uma mistura de 16 kg de VEEA, 25 kg da solução DB162 e 50 g de STAB UV10, ao mesmo tempo em que se submetia a agitação com um distribuidor DISPERLUXTM. Continuou-se com a agitação durante 30 minutos. O vaso foi conectado a um moinho DynomillTM KD6 a partir da companhia Willy A. Bachofen (Switzerland), pré-carreado com 1,5 kg de VEEA e preenchido em 52 % com glóbulos de zircônia esabilizada com ítrio de 0,4 mm ("meios de moagem de zircônia de alta resistência ao desgaste" a partir da TOSOH Co.). Fez-se com que a mistura circulasse sobre o moinho sob uma taxa de fluxo de 1,5 l/min. e uma velocidade de rotação no moinho de cerca de 16 m/s durante um período de permanência de 22,5 minutos. Depois da moagem, a dispersão foi descarregada e filtrada através de um filtro de 1 µm WhatmanTM. A dispersão de pigmentos concentrados resultante CPC-1 de acordo com a Tabela 14 exibiu uma dimensão de partícula média de 88 nm e uma viscosidade de 77 mPa.s medida sob 25°C utilizando-se um HaakeTM Rotovisco sob uma taxa de cisalhamento de 10 s⁻¹.

Tabela 14

Componente	% , em peso
PB15:4	15,0
DB162	15,0

STAB UV10	0,1
VEEA	69,9

Preparação de Dispersão de Pigmentos Magenta
Concentrados CPM-1

[0228] Preparou-se uma solução a 30%, em peso, de DB162 em VEEA. Adicionaram-se 12 kg de PV19 a uma mistura de 26,5 kg de VEEA, 40 kg da solução DB162 e 800 g de INHIB, ao mesmo tempo em que se submetia a agitação com um distribuidor DISPERLUX™ (proveniente da DISPERLUX S.A.R.L., Luxembourg). Continuou-se com a agitação durante 30 minutos. O vaso foi conectado a um moinho DYNÃO™-MILL ECM Pilot a partir da companhia Willy A. Bachofen (Switzerland), previamente carregado com VEEA e preenchido para 42% com glóbulos de zircônia estabilizados com ítrio de 0,4 mm ("meios de moagem de zircônia de alta resistência ao desgaste" a partir da TOSOH Co.). Fez-se com que a mistura circulasse sobre o moinho sob uma taxa de fluxo de 8 l/min. e uma velocidade de rotação no moinho de cerca de 15 m/s para um tempo de permanência de 35 minutos. Durante o procedimento de moagem complete o conteúdo do moino foi resfriado para manter a temperatura abaixo de 40°C. Depois da moagem, a dispersão foi descarregada e filtrada através de um filtro de 1 µm Whatman™. A dispersão de pigmentos concentrados resultante CPC-1 de acordo com a Tabela 15 exibiu uma dimensão de partícula média de 139 nm e uma viscosidade de 77 mPa.s medida sob 25°C utilizando-se um Haake™ Rotovisco sob uma taxa de cisalhamento de 10 s⁻¹.

Tabela 15

Componente	%, em peso
PV19	15,0
DB162	15,0
INHIB	1,0

VEEA	69,0
------	------

Preparação da Dispersão de Pigmentos Magenta

Concentrados CPM-2

[0229] Preparou-se uma solução a 30%, em peso, de DB162 em VEEA. 12 kg PR57 foi adicionado a uma mistura de 26,5 kg de VEEA, 40 kg da solução de DB162 and 800 g de INHIB, ao mesmo tempo em que se submetia a agitação com um distribuidor DISPERLUX™ (a partir da DISPERLUX S.A.R.L., Luxembourg). Continuou-se com a agitação durante 30 minutos. O vaso foi conectado a um moinho DYNÄO™-MILL ECM Pilot proveniente da companhia Willy A. Bachofen (Switzerland), previamente carregado com VEEA e preenchido para 42% com glóbulos de zircônia estabilizados com ítrio de 0,4 mm ("meios de moagem de zircônia de alta resistência ao desgaste" a partir da TOSOH Co.). Fez-se com que a mistura circulasse sobre o moinho sob uma taxa de fluxo de 8 l/min. e uma velocidade de rotação no moinho de cerca de 15 m/s durante um tempo de permanência de 35 minutos. Durante o procedimento de moagem complete o conteúdo do moinho foi resfriado para manter a temperature abaixo de 40°C. Depois da moagem, a disperse foi descarregada e filtrada através de um filtro Whatman™ de 1 µm. A dispersão de pigmentos resultante concentrada CPM-2 de acordo com a Tabela 16 exibiu uma dimensão de partícula média de 116 nm e uma viscosidade de 171 mPa.s medida sob 25°C utilizando-se um Haake™ Rotovisco sob uma taxa de cisalhamento de 10 s⁻¹.

Tabela 16

Componente	%, em peso
PR57	15,0
DB162	15,0

INHIB	1,0
VEEA	69,0

Preparação de Dispersão de Pigmentos Amarelos
Concentrada CPY-1

[0230] Preparou-se uma solução a 30%, em peso, de DB162 em VEEA. Adicionaram-se 7,5 kg de PY150 a uma mistura de 16 kg de VEEA, 25 kg da solução DB162 e 500 g de INHIB, ao mesmo tempo em que se submetia a agitação com um distribuidor DISPERLUX™ (a partir da DISPERLUX S.A.R.L., Luxembourg). Continuou-se com a agitação durante 30 minutos. O vaso foi conectado a um moinho DYNÃO™-MILL ECM Pilot proveniente da companhia Willy A. Bachofen (Switzerland), previamente carregado com VEEA e preenchido para 42% com glóbulos de zircônia estabilizados com ítrio de 0,4 mm ("meios de moagem de zircônia de alta resistência ao desgaste" a partir da TOSOH Co.). Fez-se com que a mistura circulasse sobre o moinho sob uma taxa de fluxo de 8 l/min. e uma velocidade de rotação no moinho de cerca de 15 m/s durante um tempo de permanência de 25 minutos. Durante o procedimento de moagem complete o conteúdo do moinho foi resfriado para manter a temperatura abaixo de 40°C. Depois da moagem, a dispersão foi descarregada e filtrada através de um filtro Whatman™ de 1 µm. A dispersão de pigmentos resultante concentrada CPM-2 de acordo com a Tabela 17 exibiu uma dimensão de partícula média de 156 nm e uma viscosidade de 168 mPa.s medida sob 25°C utilizando-se um Haake™ Rotovisco sob uma taxa de cisalhamento de 10 s⁻¹.

Tabela 17

Componente	%, em peso
PY150	15,0

DB162	15,0
INHIB	1,0
VEEA	69,0

Preparação da Dispersão de Pigmentos Pretos

Concentrada CPK-1

[0231] Preparou-se uma solução a 30%, em peso, de DB162 em VEEA. Adicionou-se INHIB a 1%, em peso. Adicionaram-se 1,103 kg de SB550 e 0,397 kg de PB15:4 a uma mistura de 1.95 kg de VEEA, 2,5 kg da solução de DB162 e 50 g de INHIB, ao mesmo tempo em que se submetia a agitação com um distribuidor DISPERLUX™ (proveniente da DISPERLUX S.A.R.L., Luxembourg). Continuou-se com a agitação durante 30 minutos. O vaso foi conectado a um moinho DYNÄO™-MILL ECM Pilot proveniente da companhia Willy A. Bachofen (Switzerland), previamente carregado com 1,5 kg de 2-(2'-viniloxietoxi) etilacrilato e preenchido para 42% com glóbulos de zircônia estabilizados com ítrio de 0,4 mm ("meios de moagem de zircônia de alta resistência ao desgaste" a partir da TOSOH Co.). Fez-se com que a mistura circulasse sobre o moinho durante 3 horas e 55 minutos sob uma taxa de fluxo de 1,5 l/min. e uma velocidade de rotação no moinho de cerca de 13 m/s. Durante o procedimento de moagem, acrescentou-se um adicional de 2,5 kg da solução DB162. Durante o procedimento de moagem complete o conteúdo do moinho foi resfriado para se manter a temperatura abaixo de 40°C. Depois da moagem, a dispersão foi descarregada e filtrada através de um filtro Whatman™ de 1 µm. A dispersão de pigmentos concentrada resultante CPK-1 de acordo com a Tabela 18 exibiu uma dimensão de partícula média de 105 nm e uma viscosidade de 87 mPa.s medida sob 25 °C utilizando-se um Haake™ Rotovisco sob uma taxa de cisalhamento de 10 s⁻¹.

Tabela 18

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

[0232] As dispersões de pigmentos

concentradas preparadas anteriormente neste contexto CPC-1, CPM-1, CPM-2, CPY-1 e CPK-1 foram combinadas com os componentes de tinta de acordo com a Tabela 19 com a finalidade de se prepararem as tintas de jato de tinta curáveis por radiação INK-C, INK-M, INK-Y e INK-K. A percentagem, em peso (% , em peso) de cada componente de tinta é baseada no peso total da tinta de jato de tinta.

Tabela 19

% , em 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

Viscosidade (mPa.s)	5,6	5,9	5,9	5,8
Dimensão Média de Partícula (nm)	113	160	169	119

[0233] As tintas do conjunto CMYK de tintas de jato de tinta da Tabela 19 foram usadas para imprimir imagens de cor Impressão Print 1 até 4 com uma impressora de jato de tinta construída utilizando-se cabeçotes de impressão tipo KJ4A a partir da Kyocera em uma película de PET de 50 µm de espessura com um revestimento de estireno-butadieno-estireno de 5 µm para vedação. As imagens coloridas eram uma imagem de teste de migração que consistia em um padrão de mosaico com quadrados de 4 por 4 milímetros. Um terço dos quadrados são "pretos", um terço são "cinza" e os quadrados restantes são "verdes". A carga de tinta para cada quadrado do mosaico depois de rasgar é dada por meio da Tabela 20.

Tabela 20

Quadrado	ml de tinta/m ²				
	INK-C	INK-M	INK-Y	INK-K	Total
Quadrado preto	---	---	---	6,19	6,19
Quadrado cinza	2,02	2,02	2,02	0,34	6,40
Quadrado verde	6,19	---	6,19	2,00	14,38

[0234] Os quadrados "pretos" representam uma carga de tinta de 6,19 ml/m². A carga de tinta média total é de 8,99 ml/m².

[0235] A impressão por jato de tinta foi realizada utilizando-se um ou mais sistemas de cura tais como ilustrados na Tabela 22.

[0236] O tratamento de cura de pino com LEDs de Tecnologia de Integração de emissores de UV a 395 nm foi realizada a uma distância de 3 milímetros e sob uma velocidade de 50 m/min. Um LED de UV foi posicionado diretamente depois do cabeçote de impressão usado para cada tinta de jato de tinta. A dose recebida pelo tratamento de cura de pino foi medida utilizando-se um EIT Powerpuck™ II serial #16506. As doses recebidas estão ilustradas pela Tabela 21.

Tabela 21

Treatmento	Dose (mJ/cm ²)
INK-C, cura de pino	11
INK-M, cura de pino	9
INK-Y, cura de pino	11
INK-K, cura de pino	12

[0237] O sistema de cura de DPL (Danish Process Light) foi equipado com bulbos D de vapour de mercúrio indutado por ferro (bulbos Alpha -Cure AC5548) e foi usado pelo movimento das impressões em uma correia por baixo dos bulbos D de vapour de mercúrio indutado por ferro em 2 passes sob 50 m/min. e 2 passes sob 20 m/min.

[0238] A cura de fusão foi realizada pela passagem das impressões duas vezes sob um transportador Fusion DRSE-120 equipado com uma lâmpada Fusion VPS/1600 (bulbo D) sob uma velocidade de correia de 20 m/min. e sob potência plena da lâmpada.

[0239] A dose recebida pelas impressões com uma cura de DPL e / ou um tratamento de cura de Fusion

foram medidas utilizando-se um EIT Powerpuck™ serial #8651.

Tabela 22

Impressão	Cura de pino	Cura de DPL	Cura de Fusion	Dose total recebida pela impressão
Impressão 1	Não	Sim	Sim	3196 mJ/cm ²
Impressão 2	Sim	Sim	Sim	3239 mJ/cm ²
Impressão 3	Não	Sim	Não	801 mJ/cm ²
Impressão 4	Sim	Sim	Não	844 mJ/cm ²

[0240] Antes da análise, diversas folhas

das amostras foram empilhadas e armazenadas durante 10 dias sob 45°C com um peso de 60 kg no topo para imitar a compensação a partir do lado impresso para o lado do alimento como pode ser encontrado na impressão de bobina a bobina ou empilhamento da matéria impressa. A amostra no meio da pilha foi usada para análise. As impressões curadas Impressão 1 até Impressão 4 foram então avaliadas quanto aos suscetíveis de migração.

[0241] Nenhum dos ingredients usados nos agentes de dispersão de pigmentos de cor concentrados pôde ser detectado. A quantidade detectada dos outros components de tinta com os quais as dispersões de pigmentos de cor concentrados foram misturados está ilustrada na Tabela 23. O limite do alimento é baseado nos limites de migração e estão listados no Anexo 6 da Portaria suíça 817.023.21.

Tabela 23

Componente de Tinta	Limite de alimento	ppb detectadas			
		Impressão 1	Impressão 2	Impressão 3	Impressão 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

[0242] A partir da Tabela 23 torna-se

evidente que todas as impressões realizadas com o conjunto CMYK de tintas de jato de tinta preencheram os limites de migração de alimento requeridos para tintas de baixa migração inks.

EXEMPLO 2

[0243] Este exemplo ilustra o efeito das variações na composição de tinta.

Preparação das Tintas de Jato de Tinta Curáveis por Radiação

[0244] Uma dispersão de pigmentos concentrados CPC-2 foi preparada exatamente da mesma maneira que as dispersões de pigmtons concentrados CPC-2 do EXEMPLO 1 com a exceção de que o monômero VEEA foi substituído por DPGDA. A dispersão de opigmentos concentrados CPC-2 exibiu uma dimensão de particular média de 100 nm e uma viscosidade de 250 mPa.s medida sob 25°C utilizando-se um Haake™ Rotovisco sob uma taxa de cisalhamento de 10 s⁻¹.

[0245] As dispersões de pigmentos concentrados CPC-1 e CPC-2 foram combinadas com os componentes de tinta de acordo com a Tabela 24 e a Tabela

25 a fim de preparar in order to prepare as tintas de jato de tinta curáveis por radiação da invenção INV-1 até INV-6 e as tintas de jato de tinta curáveis por radiação comparativas COMP-1 até COMP-6 . As percentagens em peso (%, em peso) de cada componente de tinta são baseadas no peso total da tinta de jato de tinta

Tabela 24

% , em peso , de	INV-1	INV-2	INV-3	INV-4	INV- 5	INV-6
CPC-1	23,00	23,00	23,00	23,00	23,0 0	23,00
CPC-2	---	---	---	---	---	---
IC819	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
TPO	---	---	---	---	---	---
AXANTH	25,00	25,00	---	---	25,0 0	---
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	37,9 7	50,47
DPGDA	---	---	---	---	---	---
SR295	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
BYK™ 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

Tabela 25

% , em peso , de	COMP-1	COMP-2	COMP-3	COMP-4	COMP-5	COMP-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
BYK™ 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

Avaliação e Resultados

[0247] As tintas de jato de tinta curáveis por radiação da invenção INV-1 até INV-6 e as tintas de jato de tinta curáveis por radiação comparativas COMP-1 até COMP-6 exibiram todas elas uma tensão de superfície menor do que 35 mN/m sob 25°C.

[0248] As tintas de jato de tinta curáveis por radiação da invenção INV-1 até INV-6 e as tintas de jato de tinta curáveis por radiação comparativas COMP-1 até COMP-6 foram revestidas sobre uma película PET

de 50 μm de espessura com um revestimento de estireno-butadieno-estireno 5 μM para vedação utilizando-se um revestidor de barra e uma barra de fio de 10 μm . Para a análise de migração, todas as amostras revestidas foram curadas utilizando-se um transportador Fusion DRSE-120, equipado com lâmpada Fusion VPS/1600 (bulbo D-). Fizeram-se passar as amostras sob a lâmpada uma vez sob uma velocidade de correia de 20 m/min . e sob a potência plena da lâmpada.

[0249] As amostras revestidas foram avaliadas quanto a odor, viscosidade sob 25°C e 45°C, velocidade de cura de LED, componentes suscetíveis de migração, e estabilidade no transporte. Antes da análise de migração, diversas folhas de amostras foram empilhadas e armazenadas durante 10 dias sob 45°C com um peso de 60 kg no topo para imitar a compensação a partir do lado impresso para o lado do alimento como pode ser encontrado na impressão de bobina a bobina ou empilhamento da matéria impressa. A amostra no meio da pilha foi usada para análise. Os resultados estão ilustrados na Tabela 26.

Tabela 26

Tinta de jato de tinta	Odor	Viscosidade		Veloci- dade de Cura	Suscetívei- s de Migração	Estabili- dade no Transpor- te
		25 °C	45 °C			
INV-1	1,4	BOA	7,9 mPa,s	BOA	BOA	BOA
INV-2	1,8	BOA	6,9 mPa,s	BOA	BOA	BOA
INV-3	1,4	BOA	9,5 mPa,s	BOA	BOA	BOA
INV-4	1,1	BOA	6,1 mPa,s	BOA	BOA	BOA
INV-5	1,8	BOA	7,2 mPa,s	BOA	BOA	BOA
INV-6	2,3	BOA	6,6 mPa,s	BOA	BOA	BOA

COMP-1	1,6	BOA	8,5 mPa,s	BOA	BOA	Não BOA
COMP-2	1,4	BOA	7,9 mPa,s	BOA	Não BOA	BOA
COMP-3	3,0	BOA	7,9 mPa,s	Não BOA	Não BOA	BOA
COMP-4	1,4	BOA	6,3 mPa,s	Não BOA	Não BOA	BOA
COMP-5	2,4	BOA	7,1 mPa,s	BOA	Não BOA	BOA
COMP-6	2,5	BOA	12,5 mPa,s	BOA	Não BOA	BOA

[0250] A partir da Tabela 26, sera

evidente que as tintas de jato de tinta curáveis por radiação da invenção INV-1 até INV-6 exibiram uma boa velocidade de cura com LEDs de UV ao mesmo tempo em que ainda estavam de acordo com os requisitos de segurança dos alimentos para os suscetíveis de migração. Da mesma forma, o desempenho das tintas de jato de tinta curáveis por radiação da invenção INV-1 até INV-6 não foram afetadas sob as variações nas altas e baixas temperaturas, diferentemente da unlike the tinta de jato de tinta curável por radiação comparativa COMP-1. As tintas de jato de tinta curáveis por radiação da invenção INV-1 até INV-6 exibiram um odor aceitável depois da cura por LED, com a tinta de jato de tinta curável por radiação INV-6 mostrando que de preferência um co-iniciador de amina terciária separado está presente na tinta de jato de tinta.

REIVINDICAÇÕES

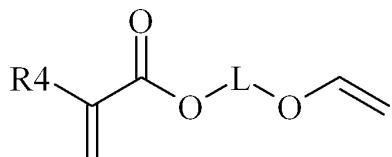
1. Conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação que inclui pelo menos uma tinta de jato de tinta curável por radiação ciano, uma tinta de jato de tinta curável por radiação magenta, uma tinta de jato de tinta curável por radiação amarela e uma tinta de jato de tinta curável por radiação preta, **caracterizado** por cada uma delas possuir uma viscosidade de não mais que 50 mPa.s a 25°C e uma taxa de cisalhamento de 90 s⁻¹ e por conter:
 - a) pelo menos um óxido de bisacilfosfina não-polimérico, não-polimerizável, presente em uma concentração de não mais que 4,0%, em peso, com base no peso total das tintas de jato de tinta curáveis por radiação;
 - b) pelo menos um monômero compreendendo pelo menos um grupo éter vinílico e pelo menos um grupo polimerizável selecionado a partir do grupo que consiste em um grupo acrilato e um grupo metacrilato; e
 - c) pelo menos uma tioxantona polimerizável ou polimérica, com a condição de que se a pelo menos uma tioxantona polimerizável ou polimérica não contiver grupo amina terciária as tintas de jato de tinta curáveis por radiação incluem adicionalmente pelo menos um co-iniciador de amina terciária selecionado a partir do grupo que consiste em etilexil-4-dimetilaminobenzoato, um co-iniciador polimerizável contendo uma amina terciária e um co-iniciador polimérico contendo uma amina terciária.

2. Conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por o pelo menos um óxido de bisacilfosfina não polimérico, não-polimerizável, ser selecionado a partir do grupo que consiste em óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina e de

óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfina.

3. Conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado por o pelo menos um óxido de bisacrilfosfina não polimérico, não polimerizável, estar presente em uma quantidade de 1,0 a 3,5%, em peso, com base no peso total da tinta de jato de tinta curável por radiação.

4. Conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelas tintas de jato de tinta curáveis por radiação conterem pelo menos 10%, em peso, de um monômero de acordo com a Fórmula (III), em que todas as percentagens em peso são baseadas no peso total da tinta de jato de tinta curável por radiação:



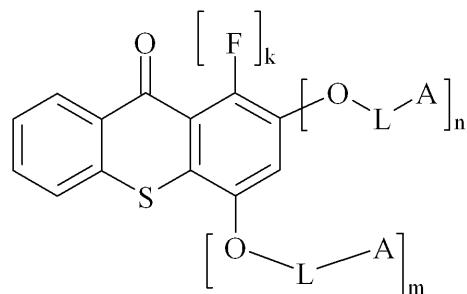
Fórmula (III),

em que

R^4 representa um átomo de hidrogênio ou um grupo metila; L representa um grupo de ligação divalente selecionado a partir do grupo que consiste em um grupo alquíleno substituído ou não substituído, um grupo alqueníleno substituído ou não substituído, um grupo alquiníleno substituído ou não substituído, um grupo cicloalquíleno substituído ou não substituído e um grupo alquíleno contendo éter.

5. Conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pela tinta de jato de tinta curável por radiação preta conter uma mistura de pigmentos coloridos.

6. Conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** por a pelo menos uma tioxantona polimérica ou polimerizável ser uma tioxantona polimerizável de acordo com a Fórmula (I) :



Fórmula (I),

em que:

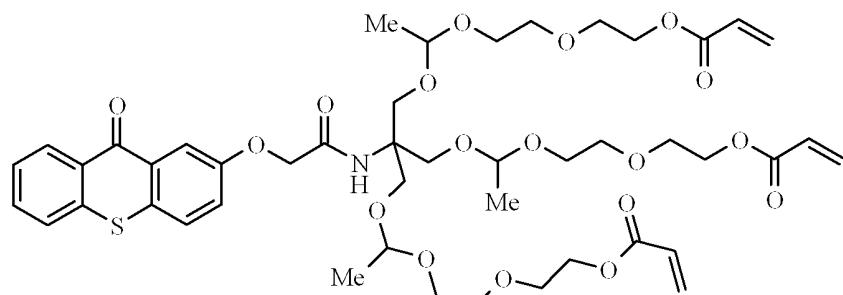
k é um inteiro possuindo um valor de 0 ou 1;

n e m representam um inteiro possuindo um valor de 0 ou 1, com a condição de que pelo menos um de n e m deverá possuir um valor 1;

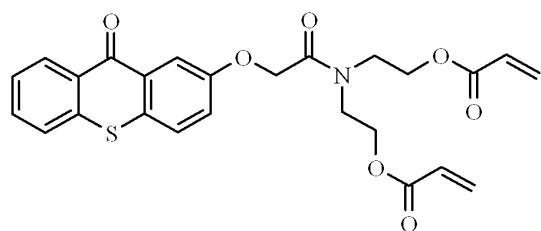
L representa um grupo de ligação divalente que acopla A ao anel de tioxantona por meio de uma ligação de éter; e A representa uma porção estrutural compreendendo de 1 a 6 ligações insaturadas etilénicamente polimerizáveis de radicais livres.

7. Conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** por o pelo menos um co-iniciador polimérico ou polimerizável contendo uma amina terciária incluir um ou mais grupos 4-dialquilaminobenzoato.

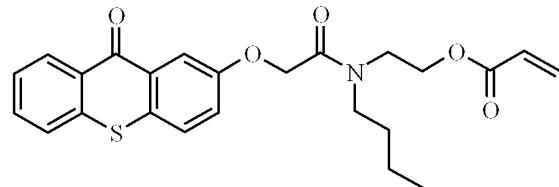
8. Conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** por a pelo menos uma tioxantona polimérica ou polimerizável ser selecionada a partir do grupo que consiste em:



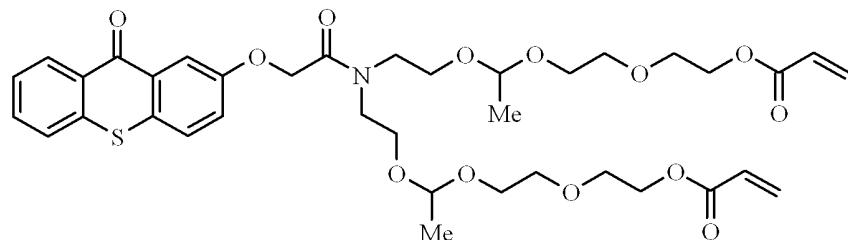
;



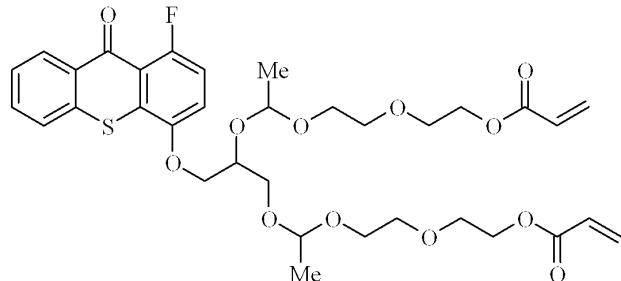
;



;

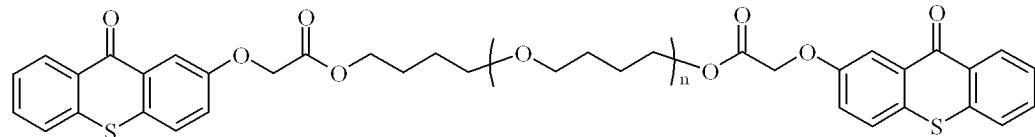


;

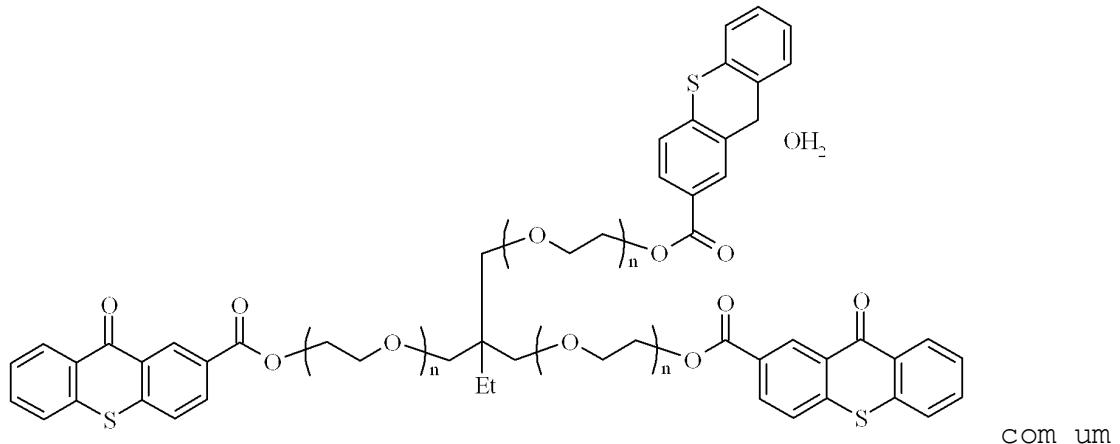


; n-aliltioxantona-3,4-

dicarboximida;

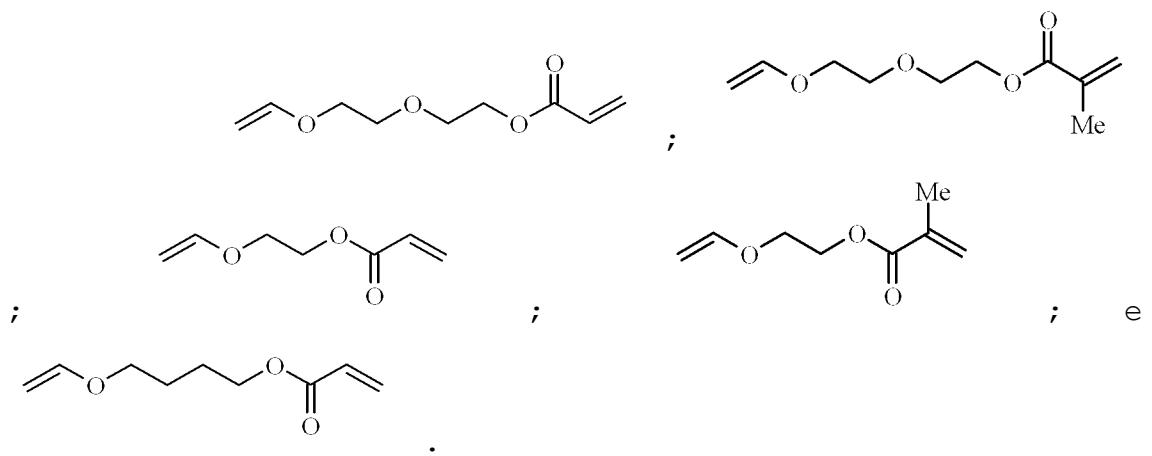


com n em média igual a de 2 a 4; e



peso molecular Mw menor que 1.000.

9. Conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado** por o pelo menos um monômero compreendendo pelo menos um grupo de éter vinílico e pelo menos um grupo polimerizável selecionado a partir do grupo que consiste em um grupo acrilato e um grupo metacrilato ser selecionado a partir do grupo que consiste em:



10. Conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** por cada tinta de jato de tinta curável por radiação incluir uma composição polimerizável consistindo essencialmente de:

- 25 a 100%, em peso, de acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etila;
- 0 a 55%, em peso, de um ou mais compostos polimerizáveis

A selecionados a partir do grupo que consiste em acrilatos monofuncionais e acrilatos difuncionais; e

c) 0 a 55%, em peso, de um ou mais compostos polimerizáveis B selecionados a partir do grupo que consiste em acrilatos trifuncionais, acrilatos tetrafuncionais, acrilatos pentafuncionais e acrilatos hexafuncionais, com a condição de que se a percentagem, em peso, dos compostos A > 24%, em peso, então a percentagem, em peso, dos compostos B > 1%, em peso,; e em que todas as percentagens em peso de A e B são baseadas no peso total da composição polimerizável.

11. Embalagem caracterizada por conter na sua superfície externa uma camada curada de um conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10.

12. Método para preparar um conjunto de tinta de jato de tinta curável por radiação, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado por misturar:

a) pelo menos um óxido de bisacilfosfina não-polimérico, não-polimerizável;

b) pelo menos um monômero compreendendo pelo menos um grupo de éter vinílico e pelo menos um grupo polimerizável selecionado a partir do grupo que consiste em um grupo acrilato e um grupo metacrilato; e

c) pelo menos uma tioxantona polimérica ou polimerizável, com a condição de que se pelo menos uma tioxantona polimérica ou polimerizável não contiver grupo amina terciária as tintas de jato de tinta curáveis por radiação incluem adicionalmente pelo menos um co-iniciador de amina terciária selecionado a partir do grupo que consiste em etilexil-4-dimetilaminobenzoato, um co-iniciador polimerizável contendo uma amina terciária e um co-iniciador polimérico que contém uma amina terciária;
em que o dito óxido de bisacilfosfina está presente em uma

concentração de não mais do que 4%, em peso, com base no peso total da tinta de jato de tinta curável por radiação.

13. Método para manufaturar uma embalagem para alimento **caracterizado** por incluir pelo menos as etapas de:

a) proporcionar um conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10; e

b) imprimir por jato de tinta uma imagem em uma embalagem de alimentos utilizando-se o conjunto de tintas de jato de tinta curáveis por radiação.

14. Método, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pela embalagem de alimentos incluir um substrato possuindo uma superfície selecionada a partir de polietileno, polipropileno, policarbonato, cloreto de polivinila, poliésteres como tereftalato de polietileno (PET), naftalato de polietileno (PEN) e polilactida (PLA) e poliimida.

15. Método, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pela imagem ser pelo menos parcialmente curada por meio de um ou mais LEDs de UV.