

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 615**

51 Int. Cl.:

C09D 11/101 (2014.01)

C07F 9/53 (2006.01)

C09D 11/38 (2014.01)

C08K 5/5397 (2006.01)

C07F 9/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2019 E 22158878 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024 EP 4036178**

54 Título: **Composiciones curables por radiación uv y procedimientos de impresión por inyección de tinta**

30 Prioridad:

19.06.2018 EP 18178501

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

12.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LOCCUFIER, JOHAN

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 986 615 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones curables por radiación uv y procedimientos de impresión por inyección de tinta.

5 **Campo de la invención**

La presente invención hace referencia a iniciadores de óxido de acilfosfina específicos y su uso en composiciones curables por radiación UV, especialmente en tintas de inyección curables por radiación UV.

10 **Antecedentes de la invención**

La inyección de tinta está cambiando la manera en que los diseñadores abordan la decoración de interiores y la moda. El huecograbado, la serigrafía y la flexografía están siendo sustituidos progresivamente por sistemas industriales de impresión por inyección de tinta, ya que éstos permiten realizar tiradas cortas y fabricar productos personalizados a bajo coste. La inyección de tintas curables por radiación UV es especialmente preferida como tecnología, puesto que es capaz de proporcionar una gran calidad de imagen en sustratos no absorbentes de manera fiable.

Sin embargo, una desventaja de la inyección de tintas curables por radiación UV es que es necesario tomar medidas de control de olores para tratar los monómeros residuales después del curado por radiación UV en un artículo impreso para decoración de interiores. Mientras que los propios fotoiniciadores rara vez son volátiles, varios de sus productos de degradación son lo suficientemente volátiles como para generar olores y posibles riesgos toxicológicos. En la decoración de interiores es especialmente importante limitar estos volátiles para minimizar el mal olor y los riesgos toxicológicos.

Los fotoiniciadores de tipo óxido de acilfosfina son una clase particularmente importante de fotoiniciadores, especialmente para la obtención de composiciones curables por LED, las cuales son cada vez más importantes en la tecnología de curado por radiación. Sin embargo, los fotoiniciadores de tipo óxido de acilfosfina tienen tendencia a formar aldehídos volátiles, tales como el mesitaldehído, tras su fragmentación y la transferencia de hidrógenos.

La funcionalización del óxido de acilfosfina en el fragmento de mesitaldehído es el enfoque más obvio para evitar la formación de mesitaldehído. En la literatura de patentes se han dado a conocer varios enfoques.

En los documentos **WO 2014/051026** (FUJIFILM) y **WO 2014/129213** (FUJIFILM) se divulga una estrategia de bromación para funcionalizar las posiciones bencílicas en fotoiniciadores de tipo óxido de acilfosfina, seguido de una derivatización posterior de los bromuros intermedios para preparar fotoiniciadores de óxido de acilfosfina oligoméricos o polimerizables. La bromación bencílica del óxido de acilfosfina, el cual tiene múltiples posiciones bencílicas, es un proceso estadístico, que conlleva el riesgo de formación de una mezcla de grupos mesitaldehído no bromados y multibromados, lo cual sigue teniendo como resultado la aparición de productos de degradación volátiles formados a partir de la mezcla de fotoiniciadores funcionalizados.

En los documentos **JP 2014196425** (FUJIFILM) y **WO 2014/129213** (FUJIFILM) se divulga la síntesis de fotoiniciadores de óxido de acilfosfina con función isocianato. Los fotoiniciadores de óxido de acilfosfina con función isocianato se convierten adicionalmente en fotoiniciadores con función carbamato. No obstante, a menudo existe una reticencia a utilizar carbamatos debido a su posible toxicidad. Es sabido que la encefalopatía crónica es el resultado de una exposición prolongada a pequeñas dosis de carbamatos.

El uso de fotoiniciadores de óxido de acilfosfina clorometilados se ha divulgado en el documento **WO 2013/091521** (SHENZHEN UV CHEMTECH). Los fotoiniciadores de óxido de acilfosfina clorometilados se convierten adicionalmente en los fotoiniciadores finales. Las reacciones de clorometilación suelen producir éter bis(clorometílico), el cual es muy cancerígeno, como subproducto.

En los documentos **US 2007027229** (IVOCLAR VIVADENT) y **JP 2012062280** (KURARAY MEDICAL) se han divulgado fotoiniciadores de óxido de bisacilfosfina polimerizables para su uso en materiales dentales fotopolimerizables. Aunque son ventajosos para aplicaciones dentales, la mala solubilidad de los fotoiniciadores de óxido de bisacilfosfina crea dificultades para que el formulador los utilice en tintas de inyección.

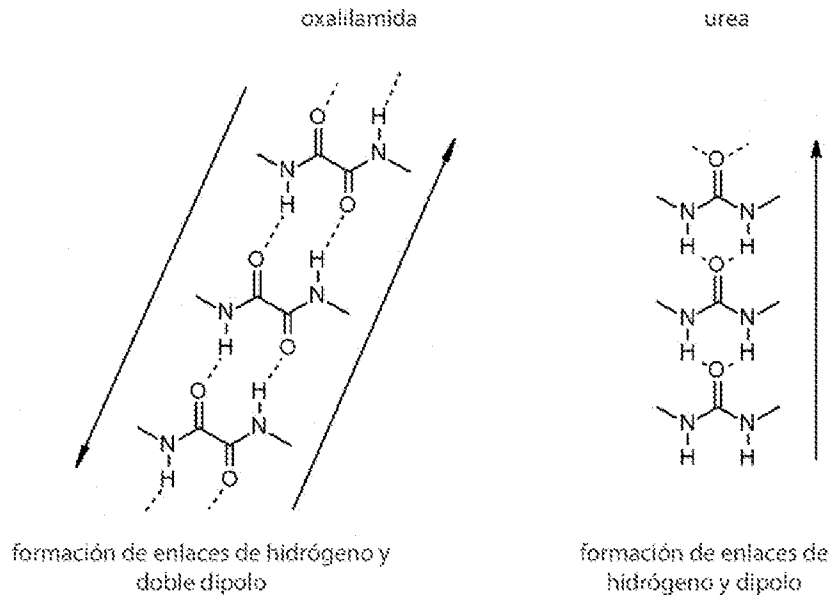
Además, es sabido que el enlace carbono-fósforo en los óxidos de acilfosfina es roto fácilmente por los compuestos nucleófilos, tales como el agua y el alcohol. Así, el fotoiniciador se degrada gradualmente, lo que da lugar a una pérdida de actividad de los iniciadores. Sin embargo, el óxido de acilfosfina que no ha reaccionado en un artículo impreso para decoración de interiores puede liberar aldehídos volátiles, tales como el mesitaldehído, al limpiarse con un líquido limpiador, que suele contener agua o alcohol.

Todavía hay necesidad de obtener fotoiniciadores de óxido de acilfosfina eficaces y estables que huelan poco después del curado de las tintas de inyección curables por radiación UV utilizadas para aplicaciones de decoración de interiores.

65 **Resumen de la invención**

Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, realizaciones preferidas de la presente invención se han realizado mediante fotoiniciadores de óxido de acilfosfina específicos tal y como se define en la reivindicación 1.

5 Se descubrió que los fotoiniciadores de óxido de acilfosfina funcionalizados con grupos funcionales autocomplementarios muy dipolares en el mesitaldehído, seleccionados del grupo formado por un grupo urea y un grupo oxalilamida, son particularmente eficaces a la hora de reducir el olor de una composición curable por radiación UV curada. La figura que se muestra a continuación ilustra cómo se cree que interactúan los compuestos volátiles para dar lugar a una reducción del mal olor.



10 Un objeto de la presente invención es proporcionar una nueva clase de fotoiniciadores de óxido de acilfosfina funcionalizados.

15 Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición curable por radiación UV que comprende al menos un fotoiniciador de óxido de acilfosfina según la presente invención.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una tinta de inyección curable por radiación UV que comprende al menos un fotoiniciador de óxido de acilfosfina según la presente invención.

20 Estos y otros objetos se harán evidentes en la siguiente descripción detallada.

Descripción de realizaciones

Definiciones

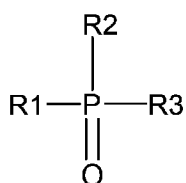
25 El término "óxido de acilfosfina multifuncional" significa que el iniciador de óxido de acilfosfina incluye más de un grupo de óxido de fosfina.

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

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

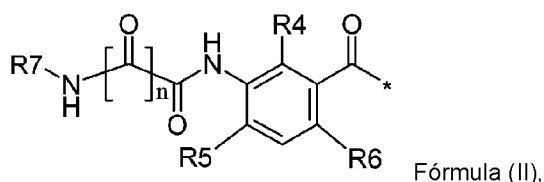
40 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido, un grupo alqueno sustituido, un grupo alquino sustituido, un grupo aralquilo sustituido, un grupo alcarilo sustituido, un grupo arilo sustituido y un grupo heteroarilo sustituido son preferiblemente sustituidos por uno o más sustituyentes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

- Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₆.
- 5 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alqueno sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alqueno C₂ a C₆.
- Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquino sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquino C₂ a C₆.
- 10 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo fenilo o naftilo que incluye uno, dos, tres o más grupos alquilo C₁ a C₆.
- Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C₇ a C₂₅ que incluye un grupo fenilo o naftilo.
- 15 Un grupo cíclico comprende al menos una estructura cíclica (anillo) y puede ser un grupo monocíclico o policíclico, es decir que uno o más anillos son fusionados.
- Un grupo heterocíclico es un grupo cíclico que comprende átomos de al menos dos elementos diferentes como miembros de su(s) anillo(s). Las contrapartidas de grupos heterocíclicos son grupos monocíclicos cuyas estructuras cíclicas están compuestas únicamente de carbono. Salvo que se especifique lo contrario, un grupo heterocíclico sustituido o no sustituido es preferiblemente un anillo pentagonal o hexagonal sustituido por uno, dos, tres o cuatro heteroátomos que se seleccionan preferiblemente entre átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno, átomos de azufre, átomos de selenio o combinaciones de los mismos.
- 20 25 Un grupo alicíclico es un grupo homocíclico no aromático cuyos átomos del anillo están compuestos de carbono.
- El término "grupo heteroarilo" hace referencia a un anillo aromático monocíclico o policíclico que comprende átomos de carbono y uno o más heteroátomos en la estructura cíclica, preferiblemente 1 a 4 heteroátomos, que se seleccionan independientemente de átomos de nitrógeno, átomos de oxígeno, átomos de selenio y átomos de azufre. Entre los ejemplos preferidos de grupos heteroarilo se incluyen, sin limitación, piridinilo, piridazinilo, pirimidilo, pirazilo, triazinilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, (1,2,3)- y (1,2,4)-triazolilo, pirazinilo, pirimidinilo, tetrazolilo, furilo, tienilo, isoxazolilo, tiazolilo, isoxazolilo y oxazolilo. Un grupo heteroarilo puede ser sustituido o no sustituido por uno, dos o más sustituyentes adecuados. Preferiblemente, un grupo heteroarilo es un anillo monocíclico, comprendiendo el anillo 1 a 5 átomos de carbono y 1 a 4 heteroátomos. Más preferiblemente, un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un anillo de cinco o seis miembros sustituido por uno, dos o tres átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno, átomos de azufre, átomos de selenio o combinaciones de los mismos.
- 30 35 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo arilo no sustituido es preferiblemente un grupo fenilo o naftilo.
- Salvo que se especifique lo contrario, un grupo acilo es preferiblemente un grupo -C(=O)-R en el que R se selecciona del grupo que consta de un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido, un grupo alqueno sustituido o no sustituido, un grupo alquino sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido y un grupo aralquilo sustituido o no sustituido.
- 40 45
- Iniciadores de óxido de acilfosfina
- En una realización preferida de la invención, el fotoiniciador es un iniciador de óxido de acilfosfina en el que el grupo acilo se selecciona del grupo que consta de un grupo benzoilo sustituido por un grupo urea o un grupo oxalilamida, un grupo 2,6-dimetilbenzoilo sustituido en posición 3 por un grupo urea o un grupo oxalilamida, un grupo 2,6-dimetoxibenzoilo sustituido en posición 3 por un grupo urea o un grupo oxalilamida, un grupo 2,4,6-trimetilbenzoilo sustituido en posición 3 por un grupo urea o un grupo oxalilamida y un grupo 2,4,6-trimetoxibenzoilo sustituido en posición 3 por un grupo urea o un grupo oxalilamida, con la condición de que el iniciador de óxido de acilfosfina no contenga ningún grupo tiol si el grupo acilo incluye un grupo urea.
- 50 55
- En una realización particularmente preferida, el iniciador de óxido de acilfosfina se representa por la Fórmula (I):



Fórmula (I),

en la que R1 representa un grupo según la Fórmula (II):



5

en la que

* representa el punto de enlace al grupo de óxido de fosfina en la Fórmula (I),

R2 representa un grupo arilo sustituido o no sustituido, un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido o OR8,

10 R3 representa un grupo arilo sustituido o no sustituido, un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido o un grupo representado por la Fórmula (II),

R4, R5 y R6 representan independientemente un átomo de hidrógeno, metilo o metoxi,

R7 y R8 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₀ sustituido o no sustituido, un

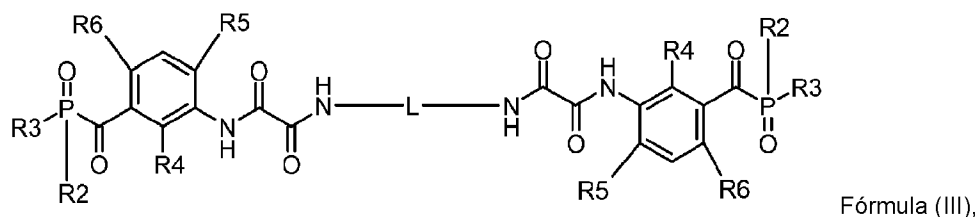
grupo alquenilo C₂-C₁₀ sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo C₂-C₁₀ sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo

15 sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido, un

grupo que comprende (met)acrilato o un grupo que comprende (met)acrilamida, y

n representa el número entero 0 o 1.

En otra realización particularmente preferida, el iniciador de óxido de acilfosfina se representa por la Fórmula (III):

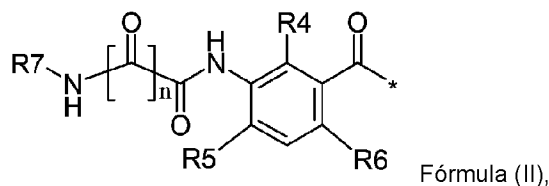


20

en la que

R2 representa un grupo arilo sustituido o no sustituido, un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido o OR8,

25 R3 representa un grupo arilo sustituido o no sustituido, un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido o un grupo representado por la Fórmula (II),



30 * representa el punto de enlace al grupo de óxido de fosfina en la Fórmula (I),

R4, R5 y R6 representan independientemente un átomo de hidrógeno, metilo o metoxi,

R7 y R8 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₀ sustituido o no sustituido, un

grupo alquenilo C₂-C₁₀ sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo C₂-C₁₀ sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo

sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido, un

35 grupo que comprende (met)acrilato o un grupo que comprende (met)acrilamida,

L representa un grupo de enlace divalente que contiene de 2 a 50 átomos de carbono, y

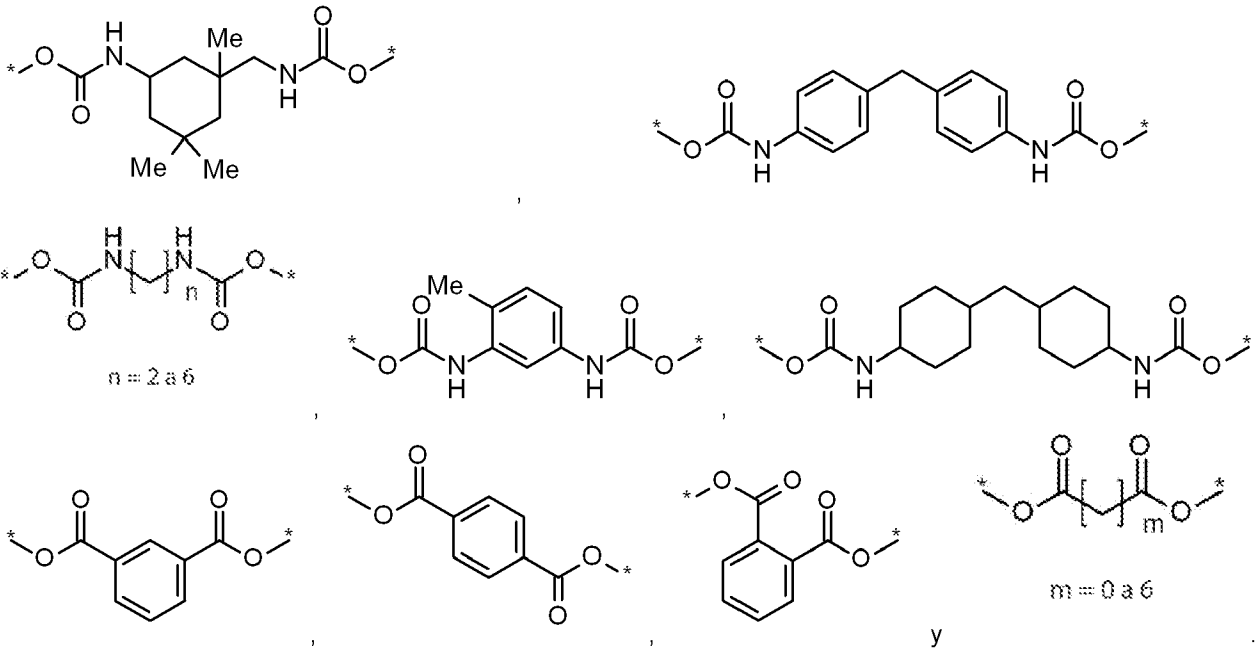
n representa el número entero 0 o 1.

40 En el iniciador de óxido de acilfosfina según la Fórmula (I) y la Fórmula (III), los sustituyentes R4, R5 y R6 representan preferiblemente metilo. Esto mejora la estabilidad del iniciador de óxido de acilfosfina, puesto que la introducción de un grupo metilo en la posición orto protege el grupo carbonilo de un ataque nucleofílico.

En el iniciador de óxido de acilfosfina según la Fórmula (I) y la Fórmula (III), el sustituyente R2 es preferiblemente un grupo fenilo por razones de estabilidad.

45 En el iniciador de óxido de acilfosfina según la Fórmula (III), el grupo de enlace L es preferiblemente un grupo alquileo sustituido o no sustituido o un grupo alcoxilado sustituido o no sustituido. El grupo de enlace L es preferiblemente sustituido adicionalmente por un grupo que se selecciona del grupo que consta de un diéster, una diamida y un dicarbamato, siendo

particularmente preferidos un diéster y un dicarbamato. En una realización particularmente preferida, el grupo de enlace L es sustituido adicionalmente por un grupo que se selecciona del grupo que consta de:



5

y

El iniciador de óxido de acilfosfina según la presente invención es preferiblemente un fotoiniciador polimerizable, un fotoiniciador polimérico o un fotoiniciador multifuncional.

10 En una realización más preferida, el fotoiniciador multifuncional según la presente invención es un iniciador difuncional, es decir un fotoiniciador que contiene dos restos de óxido de acilfosfina, más preferiblemente dos restos de óxido de monoacilfosfina en los que los grupos acilo están unidos entre sí. Con esta última estructura se consigue una reducción más eficaz del mal olor dopo el curado por radiación UV.

15 En otra realización preferida, el fotoiniciador según la presente invención es un fotoiniciador polimérico que tiene un peso molecular de al menos 1000 Dalton. El peso molecular promedio en peso M_w del fotoiniciador polimérico según la presente invención es preferiblemente inferior a 10000 Dalton, más preferiblemente inferior a 5000 Dalton y lo más preferiblemente inferior a 3000 Dalton. Cuando se mantiene el peso molecular promedio en peso M_w entre estos rangos, pueden elaborarse composiciones y tintas curables por radiación UV en las que el fotoiniciador polimérico no provoca un aumento sustancial de la viscosidad, lo que las hace aptas para utilizarse en la impresión por inyección de tinta.

20

El fotoiniciador según la presente invención es preferiblemente funcionalizado con al menos un grupo polimerizable que se selecciona del grupo que consta de un acrilato, un metacrilato, una acilamida y una metacrilamida, siendo particularmente preferido un acrilato.

25

En una realización preferida, el grupo polimerizable está incluido en el sustituyente R7 del iniciador de óxido de acilfosfina según la Fórmula (I) y la Fórmula (III).

30 En una realización preferida, el sustituyente R7 del iniciador de óxido de acilfosfina según la Fórmula (I) y la Fórmula (III) es un grupo que comprende acrilato. Esto último permite reducir aún más el olor, ya que, tras el curado por radiación UV, los aldehídos volátiles se incorporan a la red polimérica.

35

Métodos de síntesis de óxidos de acilfosfina son bien conocidos por el experto en la técnica de la preparación de iniciadores. En los documentos **WO 2006/056541** (CIBA), **WO 2005/014605** (CIBA), **DE 10206117** (BASF) y **WO 2014/016567** (LAMBSON) se divulgan métodos de síntesis típicos para el tipo de óxido de acilfosfina de fotoiniciadores. En los Ejemplos 1 a 7 descritos más adelante se divulgan métodos específicos para la síntesis de iniciadores de óxido de acilfosfina de la presente invención.

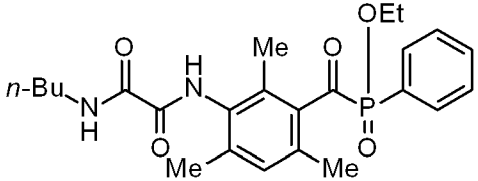
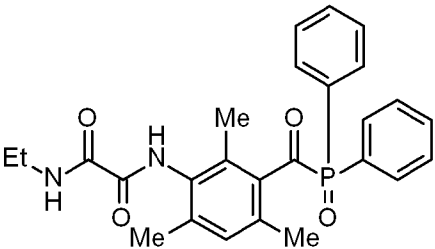
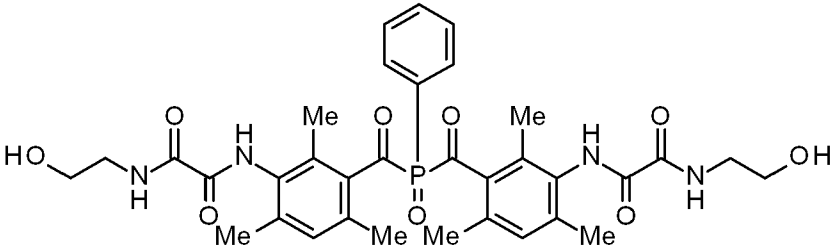
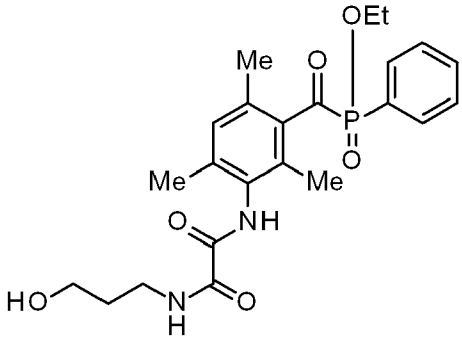
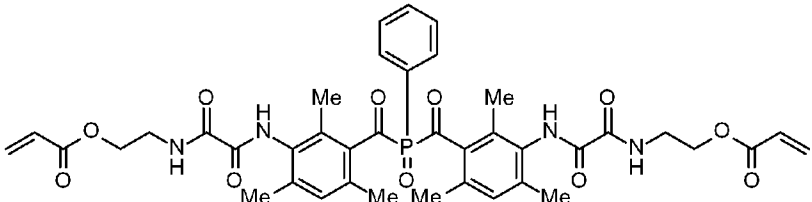
40

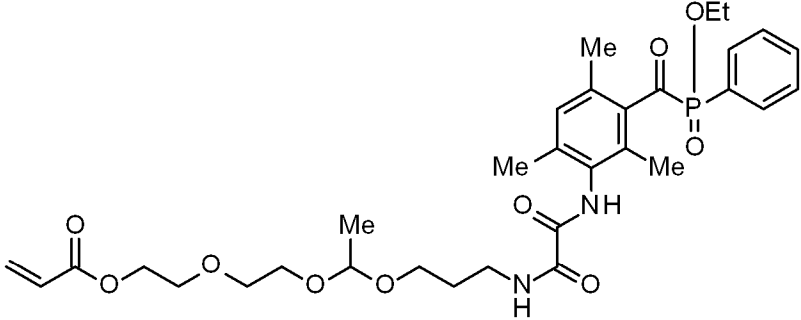
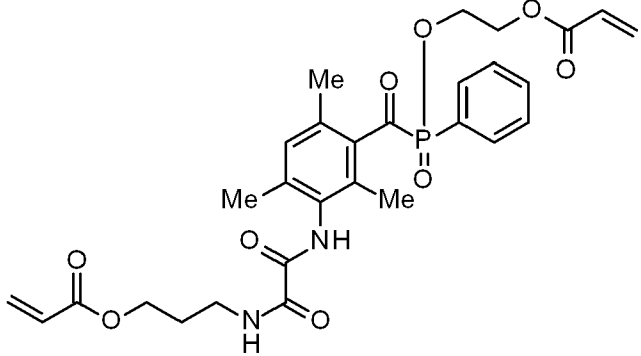
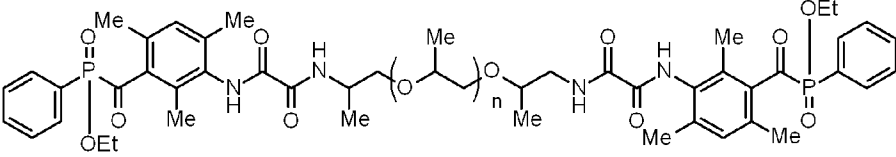
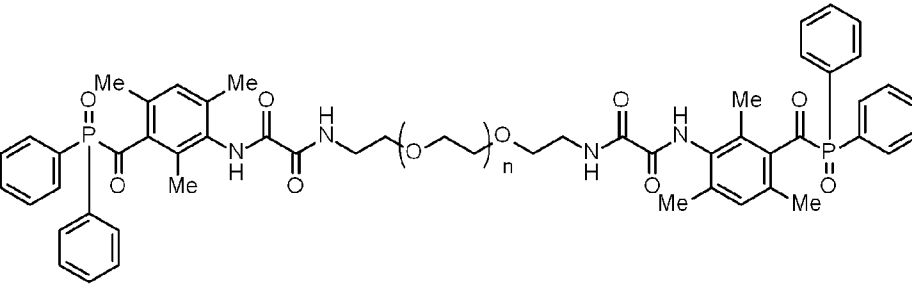
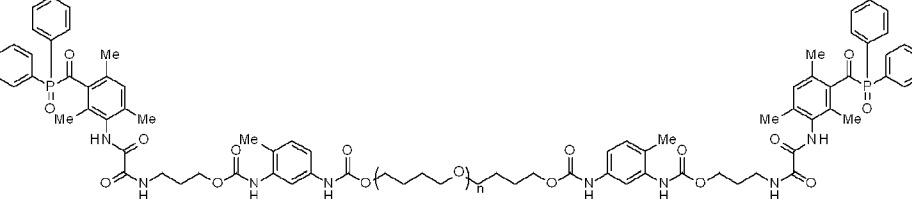
En la siguiente Tabla 1 se muestran fotoiniciadores de óxido de acilfosfina de bajo olor según la presente invención, funcionalizados con un fragmento de oxalilamida, sin limitarse a los mismos.

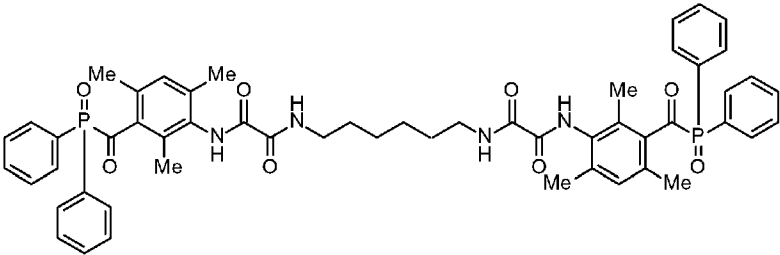
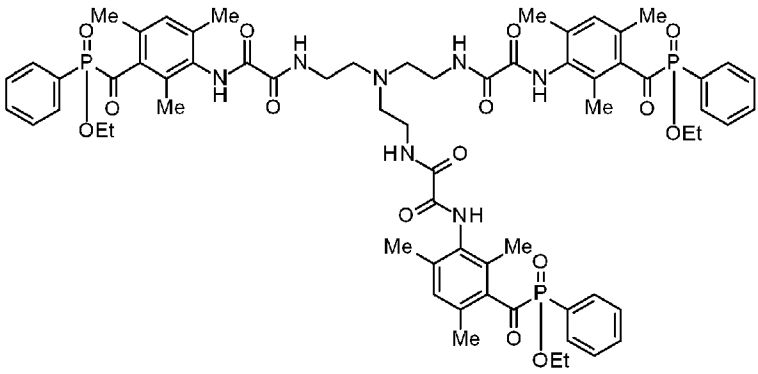
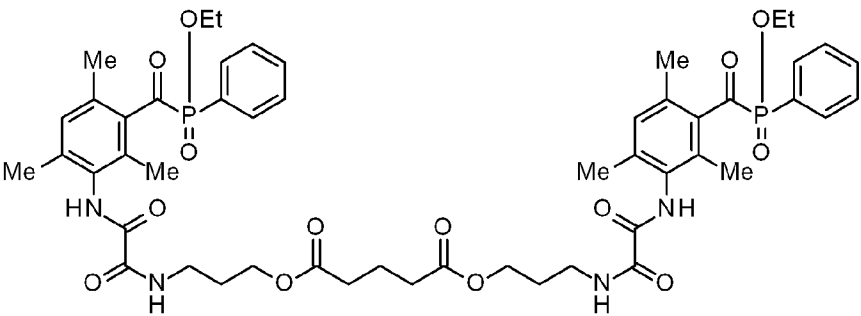
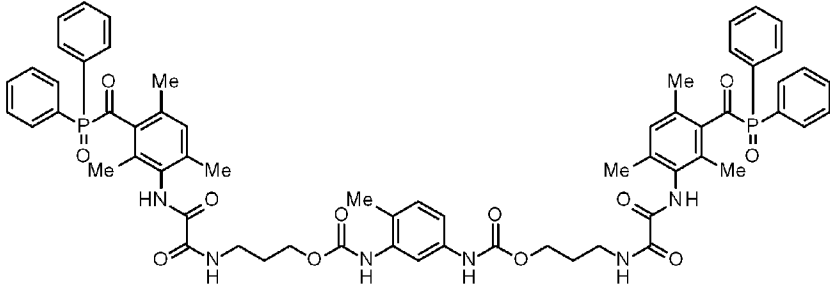
45

45

Tabla 1

OXA-1	
OXA-2	
OXA-3	
OXA-4	
OXA-5	

<p>OXA-6</p>	
<p>OXA-7</p>	
<p>OXA-8</p>	 <p>en la que n = 1 a 20</p>
<p>OXA-9</p>	 <p>en la que n = 1 a 20</p>
<p>OXA-10</p>	 <p>en la que n = 1 a 20</p>

<p>OXA-11</p>	
<p>OXA-12</p>	
<p>OXA-13</p>	
<p>OXA-14</p>	

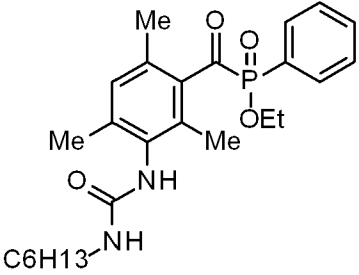
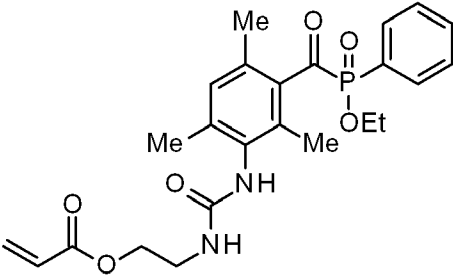
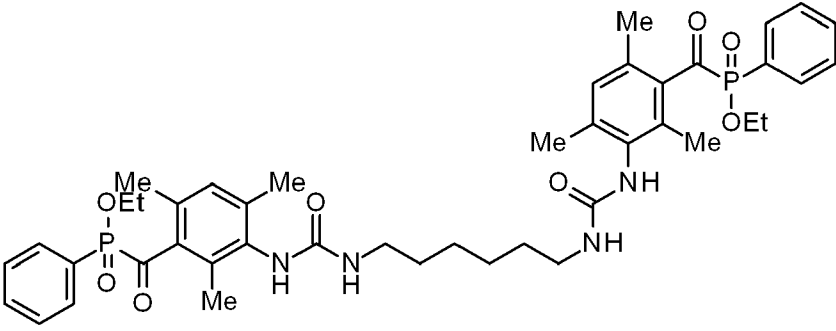
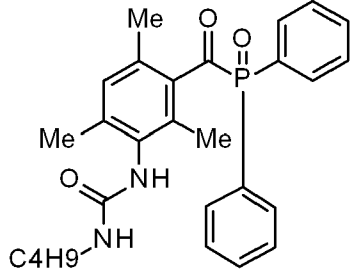
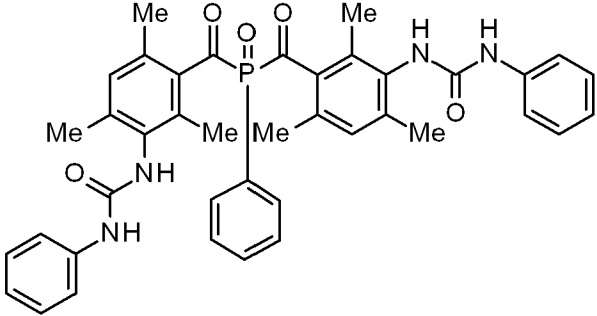
En la siguiente Tabla 2 se muestran fotoiniciadores de óxido de acilfosfina de bajo olor según la presente invención, funcionalizados con un fragmento de urea, sin limitarse a los mismos.

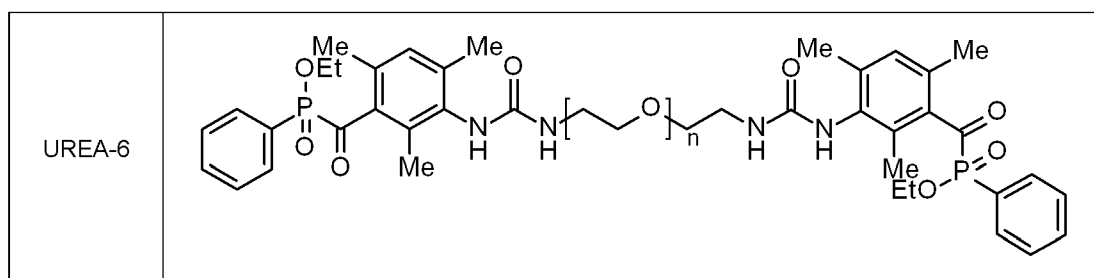
5

10

15

Tabla 2

UREA-1	
UREA-2	
UREA-3	
UREA-4	
UREA-5	



Composiciones y tintas curables por radiación UV

5 Una realización preferida es una composición curable por radiación UV que incluye un compuesto polimerizable y un iniciador de óxido de acilfosfina según la invención. La composición curable por radiación UV es preferiblemente una tinta curable por radiación UV, más preferiblemente una tinta de inyección curable por radiación UV.

10 Una composición curable por radiación UV puede ser incolora y puede utilizarse como imprimación (primer) o barniz. Si una composición curable por radiación UV de este tipo puede aplicarse por chorro, también puede denominarse tinta de inyección incolora. Suele aplicarse una imprimación para mejorar la adhesión de una imagen impresa, mientras que normalmente se aplica un barniz para influir en el brillo o como capa superior protectora para una imagen impresa.

15 La cantidad del fotoiniciador según la invención en las composiciones, tintas o tintas de inyección curables por radiación UV se encuentra preferiblemente entre el 1% en peso y el 25% en peso, más preferiblemente entre el 3% en peso y el 10% en peso con respecto al peso total de la composición, tinta o tinta de inyección curable por radiación UV.

20 En una realización más preferida, la composición curable por radiación UV también contiene uno o más colorantes, lo más preferiblemente pigmentos de color. También puede combinarse una pluralidad de estas tintas (de inyección) para formar un conjunto de tintas (de inyección) con el fin de proporcionar imágenes multicolor.

25 Preferiblemente, el pigmento de color orgánico se dispersa en el vehículo líquido de la tinta (de inyección) mediante un dispersante polimérico. La tinta (de inyección) curable por radiación UV puede contener un sinergista de dispersión para mejorar la calidad y la estabilidad de dispersión de la tinta. Preferiblemente, al menos la tinta magenta contiene un sinergista de dispersión. Puede utilizarse una mezcla de sinergistas de dispersión para mejorar aún más la estabilidad de dispersión.

30 Para la impresión de imágenes multicolor, la tinta (de inyección) curable por radiación UV es parte de un conjunto de tintas (de inyección) curables por radiación UV. Un conjunto preferido de tintas (de inyección) curables por radiación UV para la impresión de colores distintos contiene al menos uno o dos, pero lo más preferiblemente al menos cuatro tintas (de inyección) curables por radiación UV que incluyen un fotoiniciador según la invención. El conjunto de tintas (de inyección) curables por radiación UV es preferiblemente un conjunto de tintas (de inyección) curables por radiación UV CMYK o CRYK. Este conjunto de tintas (de inyección) curables por radiación UV puede también ampliarse con tintas adicionales como tinta violeta, verde, roja, azul y/o naranja para aumentar adicionalmente la gama de colores (*gamut*) de la imagen. Asimismo, el conjunto de tintas de inyección curables por radiación UV puede ampliarse mediante la combinación de tintas de inyección de densidad total y de baja densidad. La combinación de tintas oscuras y claras y/o tintas negras y grises permite mejorar la calidad de la imagen al reducir la granularidad.

40 El conjunto de tintas (de inyección) curables por radiación UV puede también incluir una tinta (de inyección) curable por radiación UV incolora, como un barniz o una imprimación (primer). Se utiliza un barniz para mejorar el brillo de imágenes de color impresas. Se puede utilizar una imprimación para mejorar la adherencia en sustratos difíciles como el vidrio y el polipropileno.

45 Preferiblemente, el conjunto de tintas (de inyección) curables por radiación UV también incluye una tinta (de inyección) curable por radiación UV de color blanco. La tinta (de inyección) curable por radiación UV de color blanco contiene preferiblemente un pigmento blanco inorgánico, como dióxido de titanio, más preferiblemente un pigmento rutilo, que tiene un tamaño medio de partícula de más de 180 nm.

50 Las tintas de inyección blancas se utilizan generalmente para la denominada "impresión superficial" o "impresión dorsal" para formar una imagen de reflexión sobre un sustrato transparente. En la impresión superficial, se forma un fondo blanco sobre un sustrato transparente usando una tinta blanca y después se imprime, sobre el mismo, una imagen a color, donde después se visualiza la imagen final formada desde la cara impresa. En la denominada impresión dorsal, una imagen a color se imprime sobre un sustrato transparente usando tintas a color y después se aplica una tinta blanca sobre las tintas a color, y la imagen de color se observa a través del sustrato transparente. En una realización preferida, la tinta de inyección de color curable por radiación UV se aplica por chorro sobre la tinta de inyección blanca al menos parcialmente curada. Si la tinta blanca sólo está parcialmente curada, se observa una humectabilidad mejorada de la tinta de inyección de color sobre la capa de tinta blanca.

- En una realización preferida, la tinta de inyección curable por radiación UV contiene un pigmento de color orgánico en una cantidad entre el 6,0% en peso y el 13,0% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV y tiene una viscosidad de al menos 16,0 mPa.s a 45°C y a una velocidad de cizallamiento de 10 s⁻¹. En una realización más preferida, un conjunto de tintas de inyección curables por radiación UV se compone de al menos tres tintas de inyección curables por radiación UV que contienen un pigmento de color orgánico en una cantidad entre el 6,0% en peso y el 13,0% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV y que tienen cada una una viscosidad de al menos 16,0 mPa.s at 45°C y a una velocidad de cizallamiento de 10 s⁻¹.
- La tinta de inyección curable por radiación UV es preferiblemente una denominada tinta de inyección curable por radiación UV con 100% sólidos. Esto significa que no hay presente ningún disolvente, es decir agua o un disolvente orgánico. Sin embargo, algunas veces puede presentarse una pequeña cantidad de agua, generalmente inferior al 1% en peso o al 2% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección. Esta agua no se ha añadido intencionadamente, sino que entra en la tinta de inyección a través de otros componentes en forma de contaminación, como por ejemplo un monómero hidrófilo.
- Preferiblemente, la tinta de inyección curable por radiación UV no contiene ningún disolvente orgánico. Sin embargo, en ocasiones puede resultar ventajoso incorporar una cantidad pequeña de un disolvente orgánico para mejorar la adhesión a la superficie de un sustrato tras el curado por UV. En este caso, la cantidad de disolvente añadida puede encontrarse en cualquier rango que no ocasione problemas de resistencia al disolvente y a compuestos orgánicos volátiles (COV). La cantidad de disolvente orgánico en la tinta de inyección curable por radiación UV se encuentra, preferiblemente, entre el 0% en peso y el 10% en peso, más preferiblemente no supera el 5,0% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV.
- Como alternativa, la composición o tinta (de inyección) curable por radiación UV incluye una cantidad sustancial de disolvente y/o agua, por ejemplo 20, 30 o más % en peso de agua, y/o uno o más disolventes orgánicos. Una tinta de inyección así suele denominarse tinta de inyección híbrida, puesto que el curado de una imagen impresa conlleva tanto un secado como un curado por radiación UV.
- Puede utilizarse un único compuesto polimerizable para la composición polimerizable de la composición o tinta (de inyección) curable por radiación UV, pero normalmente se utiliza una mezcla de compuestos polimerizables distintos para afinar las propiedades de la tinta, como la adherencia a un conjunto de sustratos o la flexibilidad.
- En una realización preferida de la tinta (de inyección) curable por radiación UV, el compuesto polimerizable incluye uno o más grupos acrilato. Estos compuestos polimerizables permiten un curado muy rápido en muchas aplicaciones industriales.
- En otra realización preferida de la tinta (de inyección) curable por radiación UV, el compuesto polimerizable incluye uno o más grupos polimerizables que se seleccionan del grupo que consta de una acrilamida, una metacrilamida, un grupo éter vinílico, un grupo éster vinílico, un grupo éter alílico, un grupo éster alílico, un grupo carbonato vinílico y un grupo alquino. Estos compuestos polimerizables se prefieren para aplicaciones en las que la irritación de la piel puede suponer un problema.
- Para la decoración de interiores por inyección de tinta, el compuesto polimerizable incluye preferiblemente un monómero híbrido multifuncional que contiene dos o más grupos polimerizables distintos por molécula, como, por ejemplo, tanto un grupo acrilato como un grupo éter vinílico. Un monómero particularmente útil es el acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo (VEEA), pero también resultarían adecuados otros monómeros híbridos, tales como aquellos descritos en los documentos **WO 2010/029017 A** (AGFA) y **EP 2130817 A** (AGFA). Preferiblemente, las tintas de inyección curables por radiación UV contienen más del 20% en peso y más preferiblemente más del 25% en peso o 30% en peso de uno o más monómeros multifuncionales híbridos con respecto al peso total de compuestos polimerizables.
- Para obtener una buena capacidad de eyección, la viscosidad de la tinta de inyección curable por radiación UV a la temperatura de eyección es preferiblemente inferior a 50 mPa.s, más preferiblemente inferior a 30 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 10 s⁻¹ y a una temperatura de eyección de entre 30°C y 70°C.
- La tinta de inyección curable por radiación UV tiene preferiblemente una tensión superficial en el rango de 20 mN/m a 30 mN/m at 25°C, más preferiblemente en el rango de alrededor de 22 mN/m a alrededor de 25 mN/m a 25°C. En estos rangos se obtiene una buena difusión de la tinta sobre una amplia gama de sustratos.
- La tinta (de inyección) curable por radiación UV puede además también contener al menos un inhibidor o estabilizador para mejorar la estabilidad térmica de la tinta.
- La tinta (de inyección) curable por radiación UV puede además también contener al menos un tensioactivo para obtener buenas características de difusión sobre un sustrato.
- Otros fotoiniciadores y coiniadores

Además del fotoiniciador de óxido de acilfosfina de la invención, la composición o tinta (de inyección) curable por radiación UV puede contener uno o más otros fotoiniciadores y/o coiniiciadores.

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

15 Los fotoiniciadores por radicales libres preferidos para aplicaciones de decoración de interiores se seleccionan del grupo que consta de fotoiniciadores polimerizables, fotoiniciadores poliméricos y fotoiniciadores polifuncionales. Un fotoiniciador polifuncional es un fotoiniciador que tiene dos o más grupos fotoiniciadores, por ejemplo dos grupos benzofenona y un grupo tioxantona. En una realización más preferida, dichos uno o más otros fotoiniciadores son uno o más fotoiniciadores polimerizables. Un fotoiniciador de este tipo da lugar a una viscosidad más baja que un fotoiniciador polimérico, al tiempo
20 que minimiza los riesgos para la salud en aplicaciones de decoración de interiores.

Para aplicaciones de decoración de interiores, los fotoiniciadores polimerizables pueden combinarse con otro tipo de fotoiniciadores no poliméricos o no polimerizables en la tinta de inyección a niveles de concentración tales que no causen
25 riesgos para la salud.

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

30 Ejemplos específicos de fotoiniciadores pueden incluir, sin limitación, los siguientes compuestos o combinaciones de los mismos: benzofenona y benzofenonas sustituidas, 1-hidrox ciclohexil fenil cetona, tioxantonas como isopropiltioxantona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-(4-morfolinofenil)butan-1-ona, dimetilcetal bencilo, óxido de bis-(2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetoxibenzoildifenilfosfina, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona o
35 5,7-diyodo-3-butoxi-6-fluorona.

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

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

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

50 En una realización particularmente preferida de la composición o tinta (de inyección) curable por radiación UV se utiliza una combinación de un fotoiniciador de óxido de acilfosfina y un fotoiniciador de tioxantona, preferiblemente un fotoiniciador de tioxantona polimérico o polimerizable, más preferiblemente un fotoiniciador de tioxantona polimerizable. Con esto último fotoiniciador se puede conseguir una baja viscosidad.

Otros fotoiniciadores de difusión impedida adecuados son aquellos descritos en los documentos **EP 2065362 A** (AGFA) y **EP 2161264 A** (AGFA).

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

65 Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, la composición o tinta de inyección curable por radiación UV puede contener además coiniiciadores. Ejemplos adecuados de estos coiniiciadores pueden categorizarse en tres grupos: (1) aminas alifáticas terciarias tales como metildietanolamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, trietilamina y N-metilmorfolina, (2) aminas aromáticas tales como amilparadimetilaminobenzoato, 2-n-butoxietil-4-(dimetilamino)benzoato,

2-(dimetilamino)etilbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato y 2-etilhexil-4-(dimetilamino)benzoato, y (3) aminas (met)acrilatadas tales como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por ejemplo dietilaminoetilacrilato) o N-morfolinoalquil(met)acrilatos (por ejemplo N-morfolinoetil-acrilato). Se prefieren aminobenzoatos como co iniciadores. Cuando se incluyen uno o más de estos co iniciadores en la composición o tinta (de inyección) curable por radiación UV, se usan cantidades que no causan riesgos de salud.

Puede utilizarse de manera ventajosa una combinación de un co iniciador polimerizable que contiene una amina terciaria y un co iniciador polimérico que contiene una amina terciaria a fin de ajustar la viscosidad de la tinta de inyección curable por radiación UV.

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

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

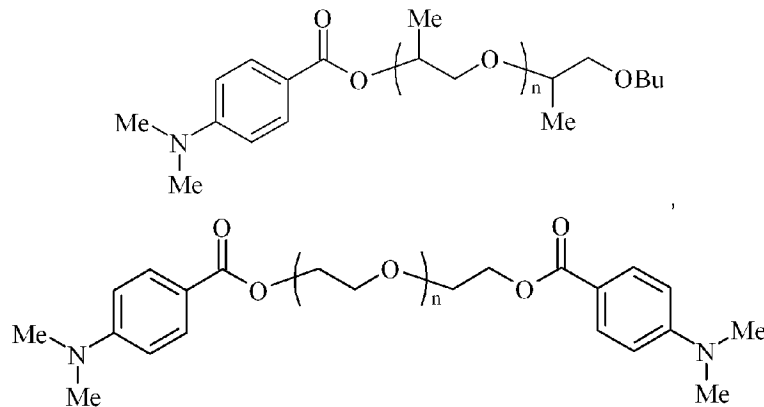
La composición o tinta (de inyección) curable por radiación UV según la presente invención contiene preferiblemente el co iniciador polimerizable que contiene una amina terciaria en una cantidad del 1,0% en peso al 10,0% en peso, más preferiblemente del 2,0% en peso al 7,0% en peso y lo más preferiblemente del 3,0% en peso al 5,0% en peso, en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la composición o tinta (de inyección) curable por radiación UV.

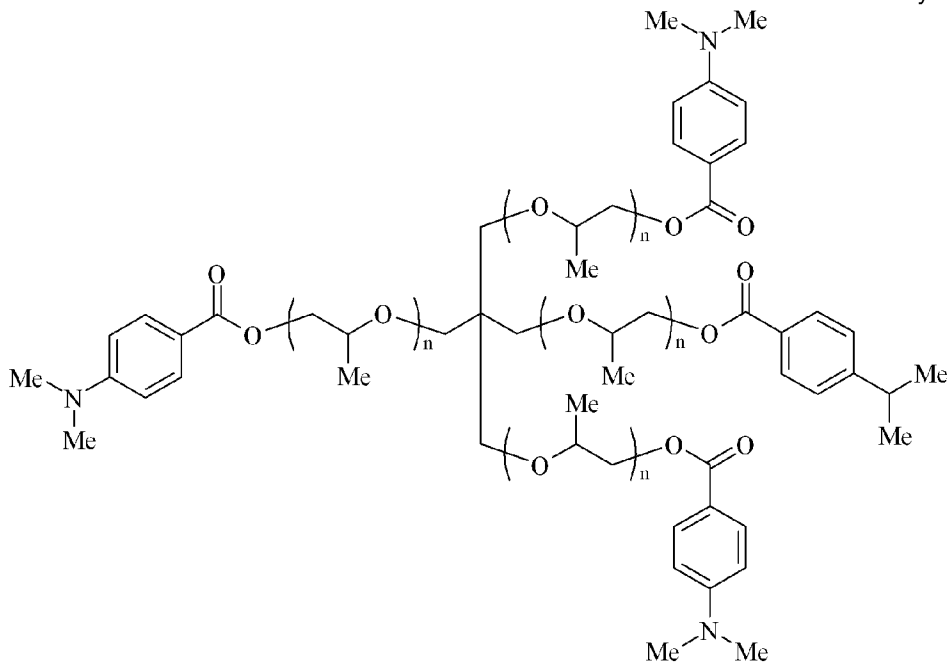
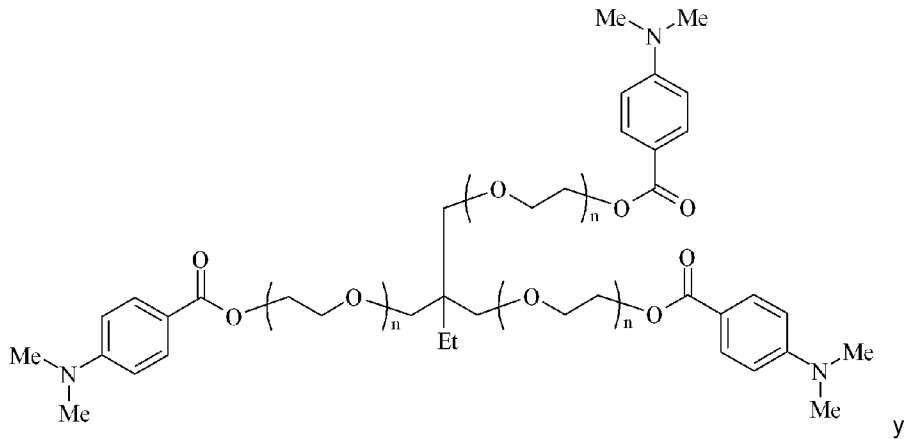
Dicho al menos un co iniciador de amina terciaria también puede ser un co iniciador polimérico que contiene una amina terciaria, más preferiblemente un co iniciador polimérico que contiene uno o más 4-grupos dialquilaminobenzoato, lo más preferiblemente un co iniciador polimérico que contiene uno o más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

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

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

En una realización particularmente preferida, el co iniciador polimérico que contiene una amina terciaria se selecciona del grupo que consta de:





5 en el que el compuesto tiene un peso molecular promedio en número de no más de 1500 o en el que n es un número entero de 1 a 4.

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

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

20 La composición o tinta (de inyección) curable por radiación UV incluye preferiblemente el iniciador en una cantidad entre el 0,1% en peso y el 30,0% en peso, más preferiblemente en una cantidad entre el 0,5% en peso y el 10,0% en peso, lo más preferiblemente en una cantidad entre el 1,0% en peso y el 5,0% en peso con respecto al peso total de la composición o tinta de inyección curable por radiación UV.

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

Compuestos polimerizables

Puede usarse cualquier compuesto polimerizable comúnmente conocido en la técnica. El compuesto polimerizable puede ser cualquier monómero y/u oligómero que se encuentra en "Polymer Handbook", Vol. 1 + 2, 4ª edición, editado por J. BRANDRUP et al., Wiley-Interscience, 1999. Se entiende que un oligómero en la presente invención contiene 2 a 8 unidades monoméricas repetitivas.

En una composición o tinta (de inyección) curable por radiación UV que contiene una cantidad sustancial de agua y/o disolventes orgánicos, el compuesto polimerizable puede también ser un copolímero reticulable. En una tinta de inyección híbrida, el polímero reticulable está preferiblemente presente como partícula polimérica, por ejemplo como un látex, preferiblemente un látex a base de acrilato o un látex a base de poliuretano.

Preferiblemente se usa un monómero u oligómero polimerizable por radicales libres como compuesto polimerizable. También puede utilizarse una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad, y puede utilizarse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros mono-, di- o trifuncionales y de una funcionalidad polimerizable superior. La viscosidad de las composiciones y tintas (de inyección) curables por radiación UV puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros.

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

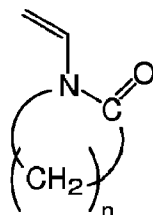
Generalmente se utiliza un compuesto polimerizable monofuncional para mejorar la flexibilidad de una capa curada, mientras que se utiliza un compuesto polimerizable polifuncional para mejorar la resistencia al rayado de la capa curada.

Un compuesto polimerizable monofuncional contiene un único grupo polimerizable, preferiblemente un grupo polimerizable por radicales libres que se selecciona del grupo que consta de un acrilato, un metacrilato, una acrilamida, una metacrilamida, un grupo estireno, un maleato, un fumarato, un itaconato, un éter vinílico, un éster vinílico, un éter alílico y un éster alílico.

En una realización preferida, los compuestos polimerizables monofuncionales se seleccionan de entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico (o sus sales), anhídrido maleico, (met)acrilatos de alquilo (lineales, ramificados y de cicloalquilo), tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de ciclohexilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilatos de arilo, tales como (met)acrilato de bencilo y (met)acrilato de fenilo, (met)acrilatos de hidroxialquilo, tales como (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (por ejemplo, sustituidos con oxiranos, amino, fluoro, óxido de polietileno y fosfato), tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol y (met)acrilato de fosfato de tripropilenglicol, derivados de alilo, tales como alil glicidil éter, estirénicos, tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno, 4-acetoestireno y ácido estireno-sulfónico, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamidas (incluyendo N-mono y N,N-disustituidas), tales como N-bencil (met)acrilamida, maleimidias, tales como N-fenil maleimida, derivados de vinilo, tales como vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno y haluros vinílicos, vinil éteres, tales como éter vinilmetílico, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, tales como acetato de vinilo, butirato de vinilo y benzoato de vinilo. En una realización más preferida, los compuestos polimerizables monofuncionales se seleccionan de entre monoacrilatos y vinillactamas, tales como la N-vinilcaprolactama. Los compuestos polimerizables monofuncionales particularmente preferidos se seleccionan del grupo que consta de acrilato de isoamilo, acrilato de estearilo, acrilato de laurilo, acrilato de octilo, acrilato de decilo, acrilato de isoamilstilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de 2-etilhexildiglicol, acrilato de 2-hidroxi-butilo, ácido 2-acrilolioxietilhexahidroftálico, acrilato de butoxietilo, acrilato de etoxidietilenglicol, acrilato de metoxidietilenglicol, acrilato de metoxipolietilenglicol, acrilato de metoxipropilenglicol, acrilato de fenoxietilo, acrilato de tetrahydrofurfurilo, acrilato de isobornilo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, acrilato de éter vinílico, ácido 2-acrilolioxietilsuccínico, ácido 2-acriloloxietilftálico, ácido 2-acriloloxietil-2-hidroxi-etilftálico, acrilato flexible modificado con lactona, acrilato de *t*-butilciclohexilo, acrilato de caprolactona, acrilato formal de trimetilolpropano cíclico, acrilato formal de trimetilolpropano cíclico, acrilato de nonil fenol etoxilado, acrilato de isodecilo, acrilato de isoocilo, acrilato de octildecilo, acrilato de fenol alcoxilado, acrilato de tridecilo y acrilolmorfolina.

En una realización preferida, el compuesto polimerizable monofuncional se selecciona de entre monoacrilatos y vinillactamas, tales como la N-vinilcaprolactama.

La N-vinillactama es preferiblemente un compuesto representado por la Fórmula (A):

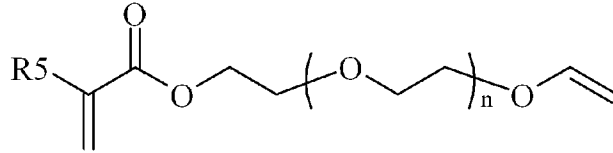


Fórmula (A),

- 5 en la que n representa un número entero de 2 a 6, n es preferiblemente un número entero de 3 a 5 desde el punto de vista de la flexibilidad dopo el curado de la composición de tinta, de la adhesión a un sustrato y de la rápida disponibilidad de materiales de partida, n es más preferiblemente 3 o 5 y n es particularmente preferiblemente 5, que es N-vinilcaprolactama. Es preferible la N-vinilcaprolactama, ya que es fácil de obtener a un precio relativamente bajo y da lugar a una curabilidad de tinta y a una adhesión de una película curada a un soporte de grabación particularmente buenas.
- 10 La N-vinillactama puede tener un sustituyente, como un grupo alquilo o un grupo arilo, en el anillo de lactama y puede tener una estructura cíclica saturada o no saturada unida al anillo de lactama. El compuesto representado por la Fórmula (A) puede utilizarse solo o como combinación de dos o más compuestos.
- 15 Para ciertas aplicaciones, se emplea una cantidad limitada o nula de (me)acrilatos monofuncionales. Por ejemplo, cuando el sustrato es un textil que se lleva directamente sobre la piel humana, puede dar lugar a una sensibilización cutánea. En tal caso, los monómeros y oligómeros se seleccionan preferiblemente de un grupo que comprende o que consta de vinilos, acrilamidas, metacrilamidas, carbonatos de vinilo, éteres vinílicos, ésteres vinílicos, carbamatos de vinilo, éteres alílicos, ésteres alílicos y sus compuestos de alquino correspondientes. Son particularmente preferidos los compuestos polimerizables que incluyen un grupo éter alílico, un grupo carbonato de vinilo y un grupo alquino.
- 20 Un compuesto polimerizable polifuncional contiene dos, tres o más grupos polimerizables, preferiblemente los grupos polimerizables por radicales libres seleccionados del grupo que consta de un acrilato, un metacrilato, una acrilamida, una metacrilamida, un grupo estireno, un maleato, un fumarato, un itaconato, un éter vinílico, un éster vinílico, un éter alílico y un éster alílico.
- 25 En una realización preferida, el compuesto polimerizable polifuncional es un acrilato bifuncional que contiene dos grupos polimerizables, es decir dos grupos acrilato.
- 30 Entre los acrilatos polifuncionales preferidos se incluyen diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripopilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de dimetiloltriclodecano, diacrilato de aducto de bisfenol A OE (óxido de etileno), diacrilato de aducto de bisfenol A OP (óxido de propileno), diacrilato de neopentilglicol de hidroxipivalato, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, diacrilato de dimetiloltriclodecano alcoxilado y diacrilato de politetrametilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano modificado con OE, triacrilato de tri(propilenglicol), triacrilato de trimetilolpropano modificado con caprolactona, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritoletoxi, hexaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, triacrilato de glicerinpropoxi y hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactama.
- 40 Entre otros acrilatos difuncionales adecuados se incluyen diacrilato de dimetanol de ciclohexanona alcoxilado, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de dioxanglicol, diacrilato de dioxanglicol, diacrilato de dimetanol de ciclohexanona, diacrilato de dietilenglicol y diacrilato de neopentilglicol.
- 45 Entre otros acrilatos polifuncionales se incluyen triacrilato de glicerina propoxilado y triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, acrilatos de glicol metoxilados y ésteres de acrilato.
- 50 Entre los acrilatos polifuncionales preferidos se incluyen diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripopilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de dimetanol de ciclohexanona, diacrilato de polietilenglicol 200, diacrilato de 3-metil-1,5-pentanodiol, tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano y pentaacrilato de dipentaeritritol.
- 55 El compuesto polimerizable polifuncional puede tener dos grupos polimerizables distintos, tal como un grupo éter vinílico y un grupo acrilato. Acrilatos de éter vinílico preferidos son aquellos divulgados en el documento **US 6310115** (AGFA). Un compuesto particularmente preferido es acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)etilo (VEEA). Otros acrilatos de éter vinílico adecuados son los descritos en las columnas 3 y 4 del documento **US 6767980 B** (NIPPON SHOKUBAI).
- En lugar de acrilatos difuncionales o polifuncionales también pueden utilizarse sus análogos de metacrilato.

La composición o tinta (de inyección) curable por radiación UV contiene preferiblemente al menos un monómero que comprende al menos un grupo éter vinílico y al menos un grupo polimerizable seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato y un grupo metacrilato, en el que este monómero se representa preferiblemente por la Fórmula (B):

5



Fórmula (B),

en la que:

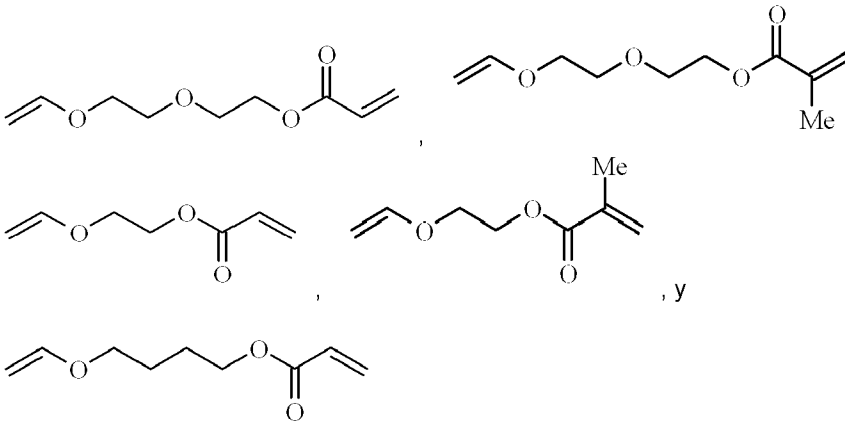
R⁵ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y

10

n representa un número entero de 0 a 4. Lo más preferiblemente, R⁵ representa un átomo de hidrógeno. Un monómero de este tipo retrasa la vitrificación del red que se está polimerizando durante el curado por radiación UV, lo que reduce la cantidad de monómeros que pueden migrar.

En una realización preferida, dicho al menos un monómero que comprende al menos un grupo éter vinílico y al menos un grupo (met)acrilato se selecciona preferiblemente del grupo que consta de:

15



20

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

25

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

Puede utilizarse un único compuesto o una mezcla de acrilatos de éter vinílico.

30

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

35

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

40

Colorantes

45

La tinta (de inyección) curable por radiación UV puede contener un colorante. Los colorantes usados en las tintas curables pueden ser tintes, pigmentos o una combinación de los mismos. Pueden emplearse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos. El colorante es preferiblemente un pigmento o un tinte polimérico, lo más preferiblemente un pigmento de color.

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

5

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

10

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

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

15

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

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

20

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

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

25

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

30

35

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

40

45

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

50

55

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

60

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

65

El tamaño medio en número de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 y 1 µm, más preferiblemente de entre 0,070 y 0,300 µm y particularmente preferiblemente de entre 0,080 y 0,200 µm. Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento no supera los 0,150 µm. Un tamaño de partícula medio inferior a 0,050 µm es menos deseable a causa de la disminución de la solidez a la luz, aunque lo es principalmente también porque

las partículas de pigmento de tamaño muy reducido o las moléculas de pigmento individuales de las mismas siguen presentando la posibilidad de extracción en las aplicaciones de envasado de alimentos.

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

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

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

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

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

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

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

50 Dispersantes poliméricos

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

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

- formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.

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

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

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

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, una polidispersidad PD inferior a 2, más preferiblemente inferior a 1,75 y lo más preferiblemente inferior a 1,5.

15 Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:

- dispersantes DISPERBYK™, disponibles a través de BYK CHEMIE GMBH,
- dispersantes SOLSPERSE™, disponibles a través de LUBRIZOL,
- dispersantes TEGO™ DISPERS™ de EVONIK,
- dispersantes EDAPLAN™ de MÜNZING CHEMIE,
- dispersantes ETHACRYL™ de LYONDELL,
- dispersantes GANEX™ de ISP,
- dispersantes DISPEX™ y EFKA™ de BASF,
- dispersantes DISPONER™ de DEUCHEM.

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

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

35 Sinergistas de dispersión

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

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

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

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

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

Inhibidores de polimerización

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

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

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

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

Tensioactivos

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

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

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

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

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

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

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

Preparación de tintas de inyección curables por radiación UV

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

Procedimientos de impresión por inyección de tinta

Otro aspecto de nuestra invención es un procedimiento de impresión por inyección de tinta que incluye las etapas de: a) aplicar una composición curable por radiación UV como definida anteriormente sobre un sustrato y b) curar por radiación UV la composición curable por radiación UV sobre el sustrato.

La composición curable por radiación UV puede aplicarse como imprimación o barniz utilizando una técnica de inyección de tinta o otra técnica de impresión, como la impresión flexográfica, la impresión offset o la impresión serigráfica, o una técnica de recubrimiento.

En una realización preferida del procedimiento de impresión por inyección de tinta, la composición curable por radiación UV se aplica eyectando una tinta de inyección curable por radiación UV sobre el sustrato.

La tinta de inyección curable por radiación UV que incluye un fotoiniciador según la invención se utiliza ventajosamente para obtener un artículo impreso para la decoración de interiores. Sin embargo, la tinta de inyección curable por radiación UV también es adecuada para otros fines tales como la impresión en señales, carteles y envases impresos por inyección de tinta para artículos alimentarios y farmacéuticos.

5

En una realización preferida del procedimiento de impresión por inyección de tinta, el curado por radiación UV se lleva a cabo mediante curado con LED UV.

10

Un procedimiento de impresión por inyección de tinta preferido comprende las etapas de : a) aplicar por chorro una tinta de inyección curable por radiación UV según la invención sobre un sustrato, y b) curar por radiación UV al menos parcialmente la tinta de inyección curable por radiación UV sobre el sustrato con LED UV, preferiblemente LED UV que tienen una longitud de onda de emisión superior a 360 nm.

15

En una realización preferida, la tinta de inyección curable por radiación UV se imprime mediante una operación de impresión de una sola pasada.

En una realización preferida, la tinta de inyección curable por radiación UV se cura mediante radiación de LED UV dentro de 5 segundos después de ser impresa.

20

En una realización preferida, la dosis de radiación UV total utilizada para curar las tintas de inyección curables por radiación UV es inferior a 300 mJ/cm².

25

Con el procedimiento de impresión por inyección de tinta se obtiene un artículo impreso. Un artículo impreso preferido incluye un sustrato y la tinta de inyección curable por radiación UV como descrita anteriormente. El sustrato se selecciona preferiblemente del grupo que consta de plástico, metal, textiles, cuero y vidrio.

Dispositivos de impresión por inyección de tinta

30

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

35

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

40

45

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

50

Dispositivos de curado

55

Las composiciones, tintas o tintas de inyección curables por radiación UV según la presente invención se curan exponiéndolas a radiación ultravioleta.

60

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

65

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

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

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

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

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

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

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

35 Aplicabilidad industrial

40 No existen restricciones reales en cuanto al tipo de sustrato. Los sustratos pueden tener superficies cerámicas, metálicas, de madera, de papel o poliméricas para la impresión. El sustrato también puede dotarse de una imprimación, p. ej., con una imprimación o tinta blanca.

Las composiciones, tintas o tintas de inyección curables por radiación UV que incluyen un fotoiniciador según la invención se utilizan ventajosamente para obtener un artículo impreso para la decoración de interiores.

45 Sin embargo, las composiciones, tintas o tintas de inyección curables por radiación UV también son adecuadas para otros fines tales como la impresión en letreros, carteles y envases impresos (por inyección de tinta) para artículos alimentarios y farmacéuticos.

50 Se entiende que el envasado de alimentos también incluye el envasado de líquidos y bebidas tales como leche, agua, bebidas de cola, cerveza, aceites de origen vegetal y similares.

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

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

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

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

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

No existen restricciones en cuanto a la forma del sustrato. Puede ser una lámina plana, tal como una hoja de papel o una película polimérica, o puede ser un objeto tridimensional tal como mobiliario, lámparas, y otros artículos impresos para la decoración de interiores adecuados para ser impresos.

15 En una realización preferida, el sustrato es un panel decorado seleccionado del grupo que consta de paneles para cocinas, paneles para suelos, paneles para mobiliario, paneles para techos y paneles para paredes. Los paneles decorativos preferidos son conocidos como LVT (baldosas vinílicas lujosas, en inglés *Luxury Vinyl Tile*).

20 Una decoración preferida es un patrón de madera o una veta de madera. Los procedimientos de impresión por inyección de tinta preferidos según la presente invención incluyen:

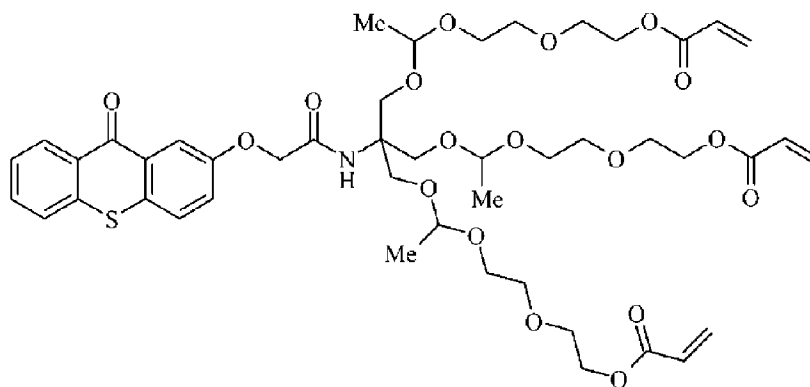
- la impresión decorativa de patrones de madera en sustratos no decorados para mejorar la función decorativa, p. ej. en combinación con una decoración en madera natural o en combinación con otros tipos de materiales de decoración impresos (p. ej. laminados a base de papel decorativo impreso),
- 25 • la impresión de tiras laterales para mobiliario que están hechas preferiblemente de ABS,
- la impresión de patrones de madera en sustratos distintos a la madera (opcionalmente en combinación con madera natural),
- la impresión de patrones de madera en sustratos baratos (aglomerado,...),
- la impresión de patrones de madera en materiales duraderos (paneles de metal, paneles de MDF, paneles de HDF),
- 30 y
- la impresión de patrones de madera en suelos, materiales de mobiliario, techos, decoración de paredes, pero también en objetos (p. ej. interruptores de luz), con el fin de obtener un efecto decorativo de madera no perturbada.

35 Ejemplos

Materiales

TPO-L es fosfinato de etilfenil(2,4,6-trimetilbenzoilo), disponible bajo el nombre Omnirad™ TPO-L en IGM Resins BV.

40 TIOXANTONA-1 es una tioxantona polimerizable que tiene la estructura química TX-1 y es una solución al 50% en peso en VEEA. TIOXANTONA-1 puede prepararse según el Ejemplo 1 del documento EP 2684876 A (AGFA).



TX-1.

45 VEEA es acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)etilo, un monómero difuncional, disponible en NIPPON SHOKUBAI, Japón.

GAB1 es un derivado de ácido 4-dimetilaminobenzoico polimérico, disponible bajo el nombre GENOPOL™ AB1 en Rahn.

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

Tabla 3

50

Componente	% en peso
VEEA	82,4
p-metoxifenol	4,0
hidroxitolueno butilado (BHT)	10,0
Cupferron™ AL	3,6

Cupferron™ AL es N-nitrosufenilhidroxilamina de aluminio de WAKO CHEMICALS LTD.

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

5

Métodos

1. Cromatografía en capa fina (TLC, por sus siglas en inglés, Thin-Layer Chromatography)

10 Se determinó la masa molecular por cromatografía en capa fina con espectrometría de masas (TLC-MS, por sus siglas en inglés, Thin-Layer Chromatography-Mass Spectrometry), según el siguiente procedimiento. Se realizó una TLC en las circunstancias indicadas en los ejemplos de síntesis. Se analizó el cromatograma TLC utilizando una interfaz de TLC-MS CAMAG acoplada a un espectrómetro de masas AmaZon SL (proporcionado por Brüker Daltonics) a través de una bomba de CLAR Agilent 1100. En primer lugar, se obtuvo un espectro de blanco eluyendo un punto de la placa de TLC en el que no había compuestos presentes con una solución 0,01 molar de acetato de amonio en metanol. Se obtuvo un segundo espectro del compuesto a analizar eluyendo el punto del compuesto bajo examen con una solución 0,01 molar de acetato de amonio en metanol. El primer espectro se restó del segundo, lo que dio el espectro del compuesto a analizar.

15

2. Viscosidad

20

La viscosidad de las composiciones curables por radiación UV se midió a 45°C y a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s⁻¹ con un viscosímetro Rotovisco™ RV1 de HAAKE.

Ejemplo 1

25

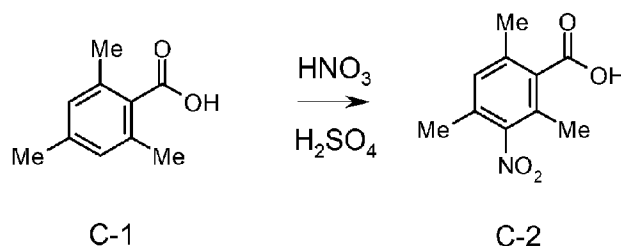
Este ejemplo ilustra la síntesis de un iniciador de óxido de acilfosfina en el que el grupo acilo es un grupo 2,4,6-trimetilbenzoílo sustituido en posición 3 por un grupo oxalilamida.

Síntesis

30

La síntesis se lleva a cabo en las etapas 1 a 6.

Etapas 1: síntesis del compuesto C-2



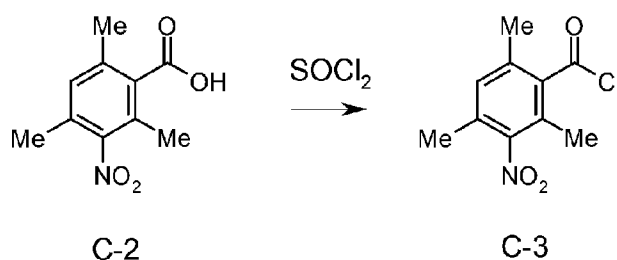
35

Se añadieron 100 g (0,6 mol) de ácido 2,4,6-trimetilbenzoico (compuesto C-1) a 2,79 kg de ácido nítrico (65% en peso). A continuación se añadieron 116,6 ml de ácido sulfúrico concentrado y se agitó la mezcla durante 18 horas a temperatura ambiente. La mezcla se añadió a 1,5 kg de una mezcla de hielo/agua. Del medio se precipitó ácido 2,4,6-trimetil-3-nitrobenzoico (compuesto C-2). El compuesto C-2 se aisló por filtración y se lavó con agua hasta pH neutro. El compuesto C-2 aislado se secó hasta un peso constante. Se aislaron 112 g de ácido 2,4,6-trimetil-3-nitrobenzoico (rendimiento: 89% (punto de fusión 194°C (lit. 184°C Chemische Berichte, V120(5), P803-9 (1987))).

40

Etapas 2: síntesis del compuesto C-3

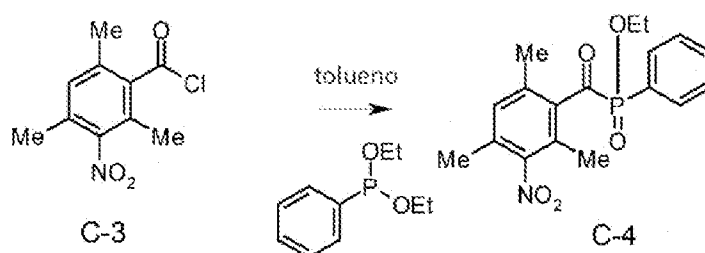
45



Se suspendieron 112 g (0,53 mol) de ácido 2,4,6-trimetil-3-nitrobenzoico en 1,2 l de tolueno. Se añadieron 63,28 g (0,8 mol) de piridina, seguido de la adición de 95,18 g (0,8 mol) de cloruro de tionilo durante 30 minutos. La temperatura subió a 36°C durante la adición. Se dejó continuar la reacción durante una hora a temperatura ambiente. Se eliminaron las sales precipitadas por filtración y se evaporó el disolvente a presión reducida. Se añadieron 500 ml de éter metil-t.butilico y se evaporó de nuevo la mezcla a presión reducida. Se repitió este proceso una segunda vez. Así se aislaron 119 g de cloruro de 2,4,6-trimetil-3-nitrobenzoilo (rendimiento: 99 %). En la siguiente etapa se utilizó el compuesto C-3 sin purificación adicional.

Etapa 3: síntesis del compuesto C-4

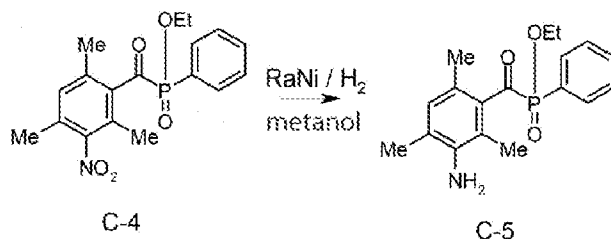
El compuesto C-4 es (3-nitro-2,4,6-trimetilfenil)-[etoxi(fenil)fosforil]metanona.



Se disolvieron 103,5 g (0,522 mol) de dietilfenilfosfonito en 500 ml de tolueno. La solución se calentó hasta 80°C. Se disolvieron 119 g (0,52 mol) del compuesto C-3 en 250 ml de tolueno y se añadió esta solución a la mezcla durante 15 minutos. Se dejó continuar la reacción por tres horas a 80°C. Se dejó enfriar la reacción hasta temperatura ambiente y se extrajo la mezcla dos veces con 350 ml de una solución de NaHCO₃ saturada y dos veces con 400 ml de salmuera. Se aisló la fracción orgánica, se secó sobre Na₂SO₄ y se evaporó a presión reducida. Se purificó el compuesto crudo C-4 por cromatografía en columna preparativa en una columna Gracerosolve RS80, utilizando cloruro de metileno como eluyente. Se aislaron 88 g del compuesto C-4 (rendimiento: 47%). (análisis TLC sobre TLC Silica gel 60F₂₅₄ provisto por Merck, eluyente cloruro de metileno/acetato de etilo 90/10: R_f: 0,49). La masa molecular se confirmó utilizando la metodología TLC-MS descrita anteriormente.

Etapa 4: síntesis del compuesto C-5

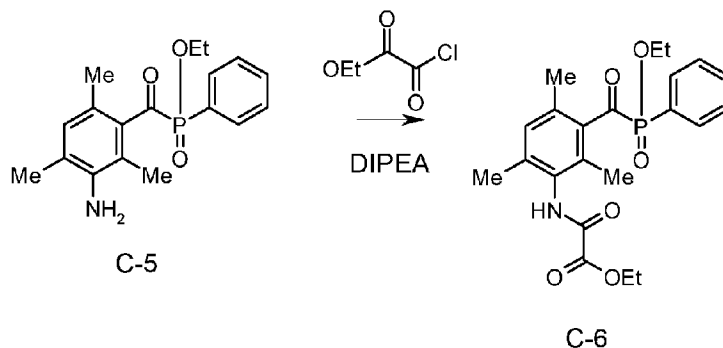
El compuesto C-5 es (3-amino-2,4,6-trimetilfenil)-[etoxi(fenil)fosforil]metanona



Se disolvieron 24,3 g (70 mmol) del compuesto C-4 en 200 g de metanol. Se lavó 1 g de RaNi tres veces con metanol y se añadió a la mezcla de reacción. Se hidrogenó el compuesto C-4 a 30 °C y 50 bar de presión de hidrógeno. Una vez terminada la hidrogenación, se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se eliminó el RaNi por filtración. Se eliminó el disolvente a presión reducida y se aislaron 21,6 g del compuesto C-5 (rendimiento: 97,3%). Se utilizó el compuesto C-5 sin purificación adicional.

Etapa 5: síntesis del compuesto C-6

El compuesto C-6 es etil-2-[3-[etoxi(fenil)fosforil]carbonil-2,4,6-trimetilanilino]-2-oxoacetato.



5

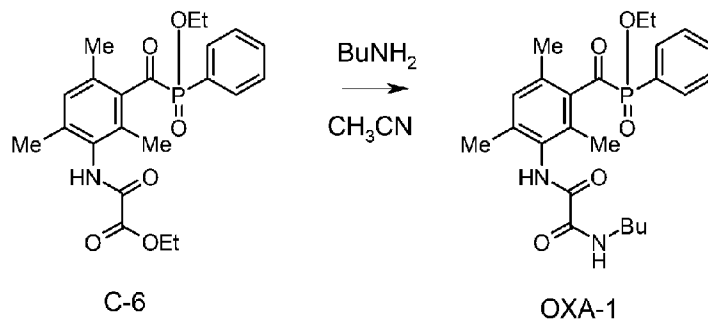
Se disolvieron 19,1 g (57,6 mmol) del compuesto C-5 en 15 ml de cloruro de metileno. Se añadieron 8,19 g (63,4 mmol) de etilamina de diisopropilo y se enfrió la mezcla hasta 0°C. Se añadió una solución de 8,65 g (63,4 mmol) de cloruro de etiloxalilo en 30 ml de cloruro de metileno durante 45 minutos, manteniéndose la temperatura a 0°C. Se dejó continuar la mezcla de reacción por 16 horas a temperatura ambiente. Se extrajo la mezcla dos veces con 100 ml de una solución de ácido hidrocórico 2N, dos veces con 100 ml de una solución de NaHCO₃ saturada y 100 ml de agua. Se secó la fracción orgánica sobre Na₂SO₄ y se evaporó a presión reducida. Se utilizó el compuesto C-6 crudo sin purificación adicional.

10

15

Etapa 6: síntesis del compuesto OXA-1

El compuesto OXA-1 es N-butil-N'-[3-[etoxi(fenil)fosforil]-carbonil-2,4,6-trimetilfenil]oxamida.



20

Se disolvieron 10 g (teóricamente 23 mmol) del compuesto C-6 en 60 ml de acetonitrilo. Se añadieron 8,41 g (0,115 mol) de butilamina y se calentó la mezcla a reflujo por 4 horas. Se eliminó el disolvente a presión reducida. Se purificó el compuesto OXA-1 por cromatografía en columna preparativa en una columna ProChrom LC80 utilizando Kromasil C18 100 Å 10 µm como fase estacionaria y metanol / 0,2 M acetato de amonio (70/30) como eluyente. Se aislaron 0,87 g del compuesto OXA-1 (análisis TLC en placas Reveleris RP C18 TLC, provistas por Grace, eluyente metanol/1M NaCl, R_f: 0,29). La masa molecular se confirmó utilizando la metodología TLC-MS descrita anteriormente.

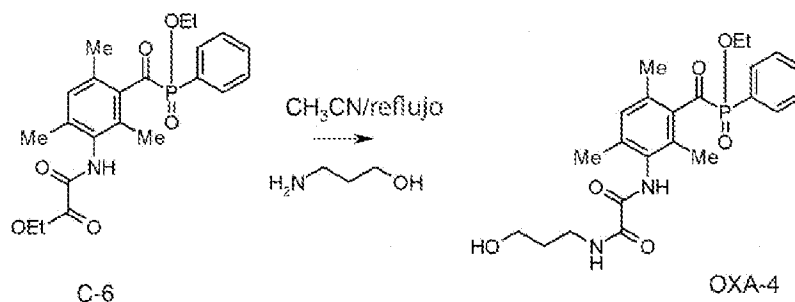
25

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la síntesis del iniciador de óxido de acilfosfina OXA-4.

30

Síntesis

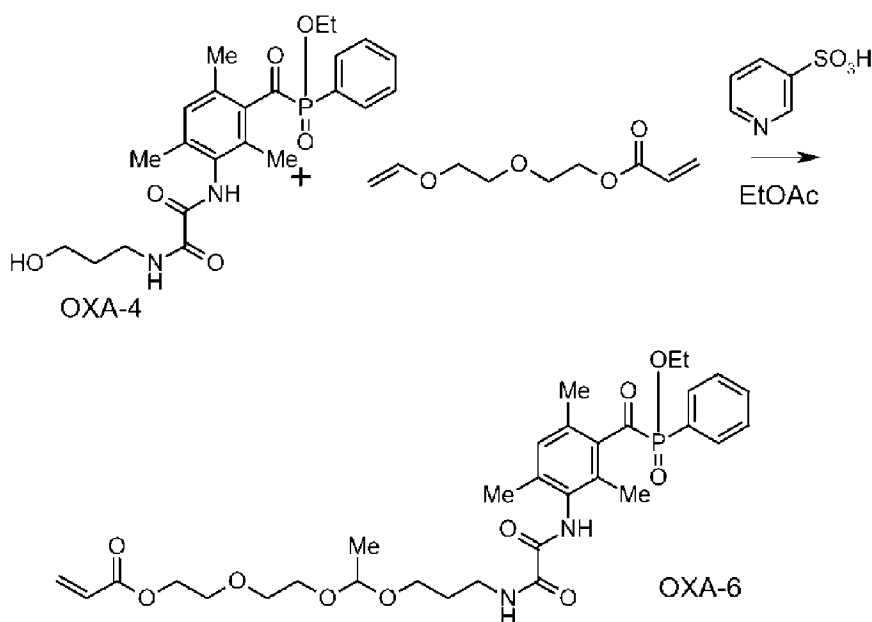


Se disolvieron 3,02 g (7 mmol) del compuesto C-6 preparado en la etapa de síntesis 5 del Ejemplo 1 y 0,75 g (10 mmol) de 3-aminopropanol en 20 ml de acetonitrilo. Se calentó la mezcla a reflujo por 90 minutos. Tras 90 minutos se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente y se eliminó el disolvente a presión reducida. Se purificó el OXA-4 crudo por cromatografía en columna preparativa en una columna GraceResolve utilizando acetato de etilo como eluyente. Se aislaron 2 g (rendimiento: 62,5%) de OXA-4 (análisis TLC sobre placas Reveleris RP C18 TLC, provistas por Grace, eluyente metanol/1M NaCl (70/30): R_f: 0,48). La masa molecular se confirmó utilizando la metodología TLC-MS descrita anteriormente.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la síntesis de un iniciador de óxido de acilfosfina polimerizable de acuerdo con la invención.

Síntesis

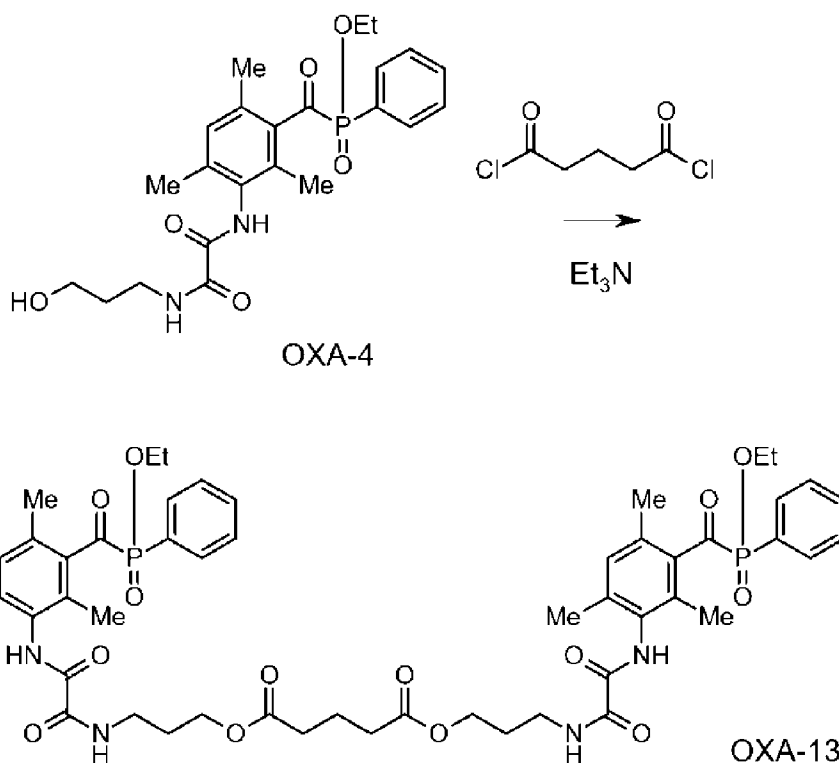


Se disolvieron 2,5 g (5,43 mmol) del compuesto OXA-4 preparado en el Ejemplo 2 en 10 ml de acetato de etilo. Se añadieron 24 mg de BHT, 1,112 g (5,97 mmol) de acrilato de 2-(2-viniloxy)etilo y 87 mg (0,55 mmol) de ácido piridina-3-sulfónico. Se calentó la mezcla de reacción hasta 70°C y se dejó continuar la reacción por 16 horas. Se añadieron 0,1 g más de acrilato de 2-(2-viniloxy)etilo y 9 mg de ácido piridina-3-sulfónico y se dejó continuar la reacción por 5 horas más. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se eliminó el catalizador por filtración. Se eliminó el disolvente a presión reducida y se purificó el compuesto OXA-6 por cromatografía en columna preparativa en una columna GraceResolve utilizando cloruro de metileno/acetato de etilo (1/1) como eluyente. Se aislaron 1,9 g (rendimiento: 54%) de OXA-6 (análisis TLC sobre placas Reveleris RP C18 TLC provistas por Grace, eluyente metanol/1M NaCl (70/30): R_f: 0,28). La masa molecular se confirmó utilizando la metodología TLC-MS descrita anteriormente.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la síntesis de un iniciador de óxido de acilfosfina multifuncional de acuerdo con la invención.

Síntesis

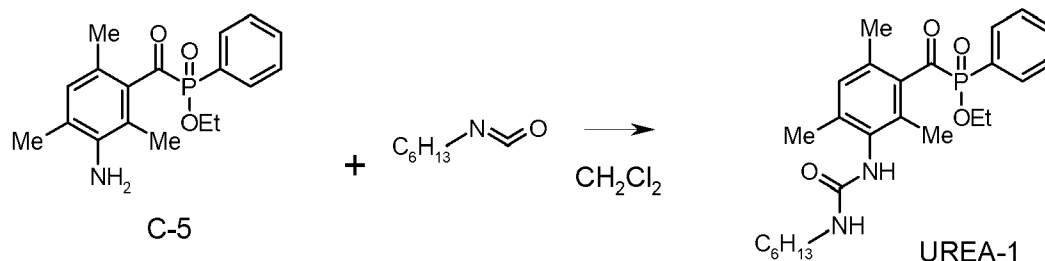


5 Se disolvieron 1,842 g (4 mmol) del compuesto OXA-4 como preparado en el Ejemplo 2 y 0,409 g (4,04 mmol) de trietilamina en 40 ml de acetato de isopropilo. Se añadió gota a gota una solución de 0,348 g (2 mmol) de cloruro de glutarilo en 10 ml de acetato de isopropilo. Se dejó continuar la reacción por tres horas a temperatura ambiente y a continuación se calentó a reflujo por 90 minutos. Se eliminaron las sales precipitadas por filtración y se eliminó el disolvente a presión reducida. Se purificó OXA-13 por cromatografía en columna preparativa en una columna GraceResolve
 10 utilizando acetato de etilo como eluyente. Se aislaron 0,720 g (rendimiento: 35,4%) de OXA-13 (análisis TLC sobre placas Reveleris RP C18 TLC provistas por Grace, eluyente metanol/1M NaCl (75/25); R_f : 0,24). La masa molecular se confirmó utilizando la metodología TLC-MS descrita anteriormente.

Ejemplo 5

15 Este ejemplo ilustra la síntesis de un iniciador de óxido de acilfosfina de acuerdo con la invención, en el que el grupo acilo es un grupo 2,4,6-trimetilbenzoilo sustituido en posición 3 por un grupo urea

Síntesis



20

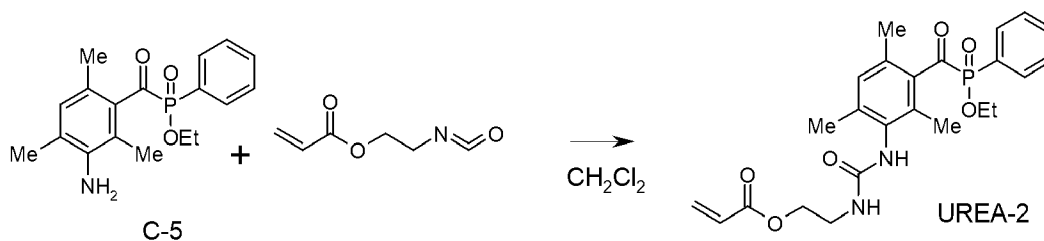
25 Se disolvieron 6,62 g (20 mmol) del compuesto C-5 como preparado en el Ejemplo 1 en 60 ml de cloruro de metileno. Se añadió una solución de 3,8 g (30 mmol) de isocianato de n.-hexilo en 20 ml de cloruro de metileno y se dejó continuar la reacción por tres horas a temperatura ambiente. Se eliminó el disolvente a presión reducida y se aisló UREA-1 por cromatografía en columna preparativa en una columna GraceResolve RS80 utilizando una elución con gradiente a partir de 100% de cloruro de metileno hasta 100% de acetato de etilo. Se aislaron 5 g (y: 54%) de UREA-1 (análisis TLC sobre TLC Silicagel 60 F₂₅₄, provisto por Merck, eluyente 100% de acetato de etilo, R_f : 0,27). Se analizó UREA-1 utilizando espectroscopia ¹H-NMR (DMSO d₆).

	1	0,87 (triplete, 3H)
	2,3,4,13	1,26 (m, 9H)
	5	1,38 (m, 2H)
	6	3,02 (m, 2H)
	7,8,9	1,93 (s, 3H), 2,08 (s, 3H), 2,22 (s, 3H)
	10	6,96 (s, 1H)
	11	7,59-7,86 (m, 5H)
	NH	6,02 (t, 1H)
	NH	7,44 (s, 1H)
	12	4,03 (m, 2H)

Ejemplo 6

- 5 Este ejemplo ilustra la síntesis de un iniciador de óxido de acilfosfina polimerizable de acuerdo con la invención, en el que el grupo acilo es un grupo 2,4,6-trimetilbenzoilo sustituido en posición 3 por un grupo urea

Síntesis



10

15

20

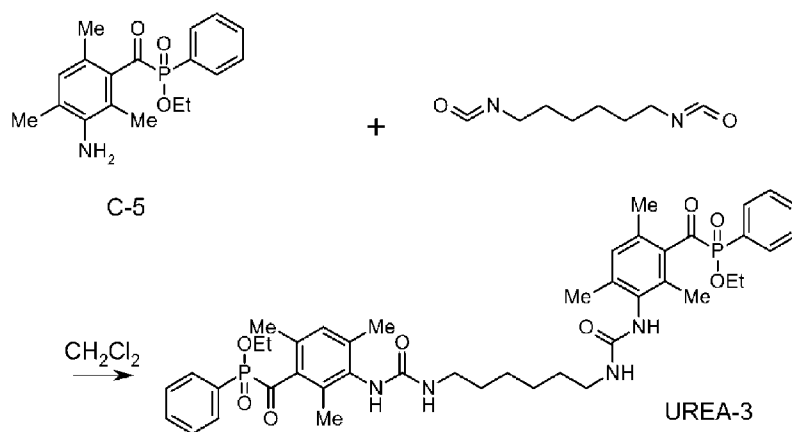
Se disolvieron 6,62 g (20 mmol) del compuesto C-5 como preparado en el Ejemplo 1 en 65 ml de cloruro de metileno. Se añadió una solución de 2,96 g (21 mmol) de acrilato de 2-acriloiloxietilo y se dejó continuar la reacción por tres horas a temperatura ambiente. Se añadieron 1,48 g (10,5 mmol) más de acrilato de 2-acriloiloxietilo y se dejó continuar la reacción a temperatura ambiente por 16 horas. Se eliminó el disolvente a presión reducida. Se aisló UREA-2 por cromatografía en columna preparativa en una columna Prochrom LC80 utilizando Kromasil C18 100Å 10 µm como fase estacionaria y metanol/0,2 M acetato de amonio (60/40) como eluyente. Se aislaron 3,87 g (y: 41%) de UREA-2 (análisis TLC sobre placas Reveleris RP C18 TLC, provistas por Grace, metanol/1M NaCl (60/40) como eluyente, R_f: 0,16). Se analizó UREA-2 utilizando espectroscopia ¹H-NMR (DMSO d₆, 50 µl de ácido trifluoroacético en 0,7 ml de DMSO d₆).

	1	1c : 5,91 (m, 1H), 1t : 6,31 (m, 1H)
	2	6,16 (m, 1H)
	3	4,15 (ensanchado, 2H)
	4	3,32 (ensanchado, 2H)
	5, 9, NH	7,55-7,87 (m, 7H)
	6,7,8	1,91 (s, 3H), 2,0 (s, 3H), 2,11 (s, 3H)
	10	4,02 (m, 2H)
	11	1,21 (t, 3H)
	NH	6,33 (ensanchado, 1H)

Ejemplo 7

- 25 Este ejemplo ilustra la síntesis de un iniciador de óxido de acilfosfina multifuncional de acuerdo con la invención, en el que el grupo acilo es un grupo 2,4,6-trimetilbenzoilo sustituido en posición 3 por un grupo urea

Síntesis



Se disolvieron 7,28 g (22 mmol) del compuesto C-5 como preparado en el Ejemplo 1 en 60 ml de cloruro de metileno. Se añadió una solución de 1,68 g (10 mmol) de diisocianato de hexametileno en 20 ml de cloruro de metileno y se dejó continuar la reacción a temperatura ambiente por 24 horas. Se eliminó el disolvente a presión reducida y se aisló UREA-3 por cromatografía en columna preparativa en una columna Prochrom LC80 utilizando Kromasil C18 100Å 10 µm como fase estacionaria y metanol/0,2 M acetato de amonio (70/30) como eluyente. Se aislaron 1,94 g (y: 21%) de UREA-3 (análisis TLC sobre placas Reveleris RP C18 TLC, provistas por Grace, metanol/1M NaCl (80/20) como eluyente, R_f: 0,42). Se analizó UREA-2 utilizando espectroscopia ¹H-NMR (DMSO d₆, 50 µl de ácido trifluoroacético en 0,7 ml de DMSO d₆).

10

	1	1,27 (m, 4H)
	2	1,42 (m, 4H)
	3	3,04
	4,5,6	1,93 (s, 6H), 2,08 (s, 6H), 2,22 (s, 6H)
	7	6,97 (s, 2H)
	8	7,57-7,87
	NH	6,04 (ensanchado, 2H)
	NH	7,44 (s, 2H)
	9	4,05 (m, 4H)
	10	1,24 (t, 6H)

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra la reducción del mal olor de composiciones curables por radiación UV curadas por radiación UV que contienen un iniciador de óxido de acilfosfina de acuerdo con la invención.

Preparación de composiciones curables por radiación UV

El ejemplo comparativo COMP-1 y los ejemplos de la invención INV-1 a INV-7 se prepararon según la Tabla 4. Los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de las composiciones curables por radiación UV.

Tabla 4

% en peso de	COMP-1	INV-1	INV-2	INV-3	INV-4	INV-5	INV-6	INV-7
TPO-L	7	-	-	-	-	-	-	-
OXA-1	-	10	-	-	-	-	-	-
OXA-4	-	-	10	-	-	-	-	-
OXA-6	-	-	-	14	-	-	-	-
OXA-13	-	-	-	-	11	-	-	-
UREA-1	-	-	-	-	-	10	-	-

ES 2 986 615 T3

UREA-2	-	-	-	-	-	-	8,7	-
UREA-3	-	-	-	-	-	-	-	9
EtOH	-	-	-	-	-	20	-	20
TIOXANTONA-1	20	20	20	20	20	20	20	20
GAB1	10	10	10	10	10	10	10	10
VEEA	62	59	59	55	58	39	64,3	40
INHIB	1	1	1	1	1	1	1	1

Todas las composiciones curables por radiación UV tenían una viscosidad de menos de 30 mPa.s a 45°C, lo que las hace adecuadas como tintas de inyección curables por radiación UV.

5 Evaluación y resultados

Se recubrió un sustrato PET175 con el ejemplo comparativo COMP-1 y los ejemplos de la invención INV-1 a INV-7 utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. Todas las muestras recubiertas se curaron utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado de una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D). Las muestras se curaron tres veces a una velocidad de cinta de 20 m/min. y a la potencia máxima de la lámpara. Todas las muestras se curaron completamente.

Cinco personas evaluaron el olor de las muestras, puntuando cada una de ellas de 0, en caso de una ausencia total de olor, a 5, en caso de un olor muy persistente. Se obtuvo la media de las cinco puntuaciones. La puntuación media de los olores se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5

Muestra	Puntuación de olor promediada
COMP-1	4
INV-1	1,5
INV-2	1
INV-3	1
INV-4	1
INV-5	1
INV-6	1
INV-7	1

20 Resulta evidente por la Tabla 5 que los fotoiniciadores según la presente invención mejoran claramente el olor de fondo de las muestras curadas. También se observó que la adición de etanol con un 20% en peso a las composiciones curables por radiación UV INV-5 y INV-7 no afectó al curado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición curable por radiación UV que incluye un compuesto polimerizable y entre el 1% en peso y el 25% en peso de un iniciador de óxido de acilfosfina, en la que el grupo acilo se selecciona del grupo que consta de un grupo benzoílo sustituido por un grupo urea o un grupo oxalilamida, un grupo 2,6-dimetilbenzoílo sustituido en posición 3 por un grupo urea o un grupo oxalilamida, un grupo 2,6-dimetoxibenzoílo sustituido en posición 3 por un grupo urea o un grupo oxalilamida, un grupo 2,4,6-trimetilbenzoílo sustituido en posición 3 por un grupo urea o un grupo oxalilamida y un grupo 2,4,6-trimetoxibenzoílo sustituido en posición 3 por un grupo urea o un grupo oxalilamida, con la condición de que el iniciador de óxido de acilfosfina no contenga ningún grupo tiol si el grupo acilo incluye un grupo urea, y
10 en la que el porcentaje en peso del iniciador de óxido de acilfosfina está basado en el peso total de la composición curable por radiación UV.
- 15 2. Composición curable por radiación UV según la reivindicación 1, en la que el iniciador de óxido de acilfosfina es un fotoiniciador polimerizable, un fotoiniciador polimérico o un fotoiniciador multifuncional.
- 20 3. Composición curable por radiación UV según la reivindicación 2, en la que el iniciador de óxido de acilfosfina es un fotoiniciador polimérico que tiene un peso molecular promedio en peso M_w de al menos 1.000 Dalton y menos de 10.000 Dalton.
- 25 4. Composición curable por radiación UV según la reivindicación 2, en la que el fotoiniciador multifuncional contiene dos restos de óxido de monoacilfosfina en los que los grupos acilo están unidos entre sí.
- 30 5. Composición curable por radiación UV según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el fotoiniciador es funcionalizado con al menos un grupo polimerizable que se selecciona del grupo que consta de un acrilato, un metacrilato, una acrilamida y una metacrilamida.
- 35 6. Composición curable por radiación UV según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición curable por radiación UV es una tinta de inyección curable por radiación UV incolora.
- 40 7. Composición curable por radiación UV según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición curable por radiación UV es una tinta de inyección curable por radiación UV que contiene un pigmento de color.
- 45 8. Composición curable por radiación UV según la reivindicación 6 o 7, en la que el compuesto polimerizable incluye uno o más grupos acrilato.
- 50 9. Composición curable por radiación UV según la reivindicación 6 o 7, en la que el compuesto polimerizable incluye uno o más grupos polimerizables que se seleccionan del grupo que consta de una acrilamida, una metacrilamida, un grupo éter vinílico, un grupo éster vinílico, un grupo éter alílico, un grupo éster alílico, un grupo carbonato vinílico y un grupo alquino.
- 55 10. Composición curable por radiación UV según la reivindicación 6 o 7, en la que el compuesto polimerizable incluye un monómero multifuncional híbrido que contiene dos o más grupos polimerizables distintos por molécula.
- 60 11. Composición curable por radiación UV según la reivindicación 10 que contiene más del 20% en peso de uno o más de monómeros multifuncionales híbridos con respecto al peso total de compuestos polimerizables.
12. Composición curable por radiación UV según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 que contiene un fotoiniciador de tioxantona.
13. Artículo impreso que incluye un sustrato y la tinta de inyección curable por radiación UV según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11.
14. Procedimiento de impresión por inyección de tinta que incluye los pasos de:
a) proyectar una tinta de inyección curable por radiación UV según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11 en un sustrato, y
b) curar por radiación UV al menos parcialmente la tinta de inyección curable por radiación UV en el sustrato mediante diodos LED UV que tienen una longitud de onda de emisión de más de 360 nm.
15. Procedimiento de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 14, en el que la composición curable por radiación UV se cura mediante radiación LED UV dentro de 5 segundos después de ser impresa.