

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 006 991**

51 Int. Cl.:

C09D 11/101 (2014.01)

C09D 11/322 (2014.01)

C09D 11/38 (2014.01)

C09D 11/40 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2022** **E 22156096 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2024** **EP 4227373**

54 Título: **Tintas de inyección curables por radicales libres y procedimientos de impresión por inyección de tinta**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.03.2025

73 Titular/es:

AGFA NV (100.00%)
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

72 Inventor/es:

WAUMANS, BART y
LIEVENS, ELS

74 Agente/Representante:

ABRIL ABOGADOS, S.L.P.

ES 3 006 991 T3

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

DESCRIPCIÓN

Tintas de inyección curables por radicales libres y procedimientos de impresión por inyección de tinta.

5 **Campo de la invención**

La presente invención hace referencia a tintas de inyección curables por radicales libres, preferiblemente a tintas de inyección curables por radiación UV, y a procedimientos de impresión por inyección de tinta con ellas, especialmente para la fabricación de señales, tales como señales de tráfico, señales de orientación y señales para zonas de construcción.

Antecedentes de la invención

En las carreteras se utilizan comúnmente señales para mostrar información a los peatones y conductores de vehículo. Las señales de tráfico transmiten información a efectos de control de tráfico, por ejemplo, una señal de stop, una señal de límite de velocidad, una señal de paso a nivel, etc. Las señales de orientación dirigen a los usuarios de la vía pública a lo largo de calles y carreteras, les informan de rutas que se intersectan, les dirigen a ciudades u otros destinos importantes, identifican ríos, bosques y sitios históricos y, en general, les dan tal información para ayudarles de la manera más sencilla en su camino.

Tradicionalmente, la serigrafía se ha utilizado para fabricar señales de control de tráfico y señales de orientación. Sin embargo, la serigrafía de señales de orientación únicas es un proceso costoso y ineficiente, ya que se requiere una malla separada para cada señal individual.

Los sistemas de impresión por inyección de tinta ya han demostrado su fiabilidad en entornos industriales, y se están incorporando a las líneas de producción de señales. Si bien su flexibilidad de uso, tal como la impresión de datos variables, la cual posibilita la elaboración de señales únicas, ha traído consigo una producción eficiente y económica, todavía es necesario mejorar el resultado de impresión con tintas de inyección curables por radiación comparado con el de las tintas de serigrafía.

Un aspecto de las tintas de inyección que hay que mejorar es su reflectividad, que, por algún motivo, parece ser peor que la de las tintas de serigrafía. Muchas señales incluyen un sustrato ópticamente activo (p. ej., retrorreflectante) que tiene caracteres o imágenes impresos sobre el mismo. Los caracteres o imágenes proporcionan información que es de interés para los peatones o conductores de vehículo, mientras que el sustrato retrorreflectante permite que la información se muestre vívidamente por la noche. El término "retrorreflectante" se refiere a la propiedad que consiste en reflejar un rayo de luz oblicuamente incidente en un sentido antiparalelo a su sentido de incidencia para que retorne a la fuente de luz o a su entorno inmediato. La luz procedente de los faros de vehículos a motor es retrorreflejada por las señales, lo cual permite que los peatones y motoristas que pasan puedan leer la información más fácilmente.

Otro aspecto de las tintas de inyección curables por radicales libres que hay que mejorar es la adhesión a estos sustratos. La adhesión de la tinta de inyección a las señales viales sufre debido a las grandes diferencias de temperatura que hay entre los veranos calurosos y los inviernos fríos. En la literatura se han sugerido varios enfoques para mejorar la adhesión.

Un enfoque consiste en modificar la composición polimerizable. En el documento **EP 1697471 A** (VUTEK) se divulga una tinta de inyección curable por radiación que comprende: a) un primer componente curable que está presente en la composición de tinta en una cantidad de más del 30% en peso, que tiene una funcionalidad de más de 2 y que tiene un peso molecular en el rango de alrededor de 400 g/mol a alrededor de 10.000 g/mol, b) un segundo componente curable que tiene una funcionalidad que es inferior o igual a 2, c) un componente de iniciador, y d) un disolvente no reactivo que está presente en la composición de tinta en una cantidad que se encuentra en el rango de alrededor de 5% en peso a alrededor de 7% en peso. Se ha observado que a menudo una adhesión mejorada comporta una reducción de la reflectividad y que, además, el uso de disolventes orgánicos comporta una disminución de la fiabilidad de impresión que es importante en un entorno industrial.

Otro enfoque propone la adición de un componente promotor de la adhesión específico a la composición polimerizable. En el documento **EP 1355999 A** (3M), la composición polimerizable contiene un componente promotor de la adhesión curable por radiación que comprende uno o más monómeros heterocíclicos curables por radiación y/o un monómero alcóxilado que comprende una funcionalidad alcóxilada pendiente y ninguna funcionalidad alcóxilada de cadena principal.

Otros enfoques consisten en modificar el sustrato que hay que imprimir y no la tinta de inyección. En el documento **EP 1316434 A** (TRIP INDUSTRIES) se divulga un proceso para fabricar señales de exterior impermeables y resistentes a los productos químicos, en el que se aplica una superficie absorbente receptora de tinta en un sustrato retrorreflectante que es absorbente con respecto a la tinta de inyección que también puede ser una tinta de inyección curable por radiación UV. Aunque dicho tratamiento puede resultar ventajoso para promover la adhesión, este tratamiento complica el proceso de fabricación de las señales.

A pesar de contar con todos los enfoques propuestos, todavía hay necesidad de tintas de inyección curables por radicales libres que presenten una buena adhesión y retroreflectividad y también de procedimientos de impresión por inyección de tinta fiables con ellas.

Resumen de la invención

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

Sorprendentemente, se descubrió que, al incluir en la tinta de inyección curable por radicales libres una mezcla de pigmentos de color que incluye al menos un pigmento de color que se selecciona entre un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrolopirrol y un cristal mixto de los mismos y, además, al controlar también el tamaño medio de partícula del pigmento de color y la densidad de enlace doble DED dentro de un determinado rango, se obtienen excelentes resultados en cuanto a la estabilidad a la luz, la calidad de imagen y la retroreflectividad.

La tinta de inyección curable por radicales libres puede utilizarse ventajosamente para la fabricación de señales de tráfico, de señales de orientación y similares.

Estos y otros objetos de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

Descripción de realizaciones

Definiciones

El término "curable por radiación", como se utiliza en tinta de inyección curable por radiación, significa que la tinta de inyección se puede curar por radiación actínica, como radiación UV y haces de electrones, preferiblemente por radiación UV. Las últimas tintas de inyección también se denominan tintas de inyección curables por radiación UV.

El término "monofuncional", como se utiliza en compuestos polimerizables monofuncionales, significa compuestos polimerizables que incluyen un único grupo polimerizable.

El término "polifuncional", como se utiliza en compuestos polimerizables polifuncionales, significa compuestos polimerizables que incluyen dos, tres o más grupos polimerizables.

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.

Tintas de inyección curables por radicales libres

Una tinta de inyección curable por radicales libres en una realización preferida de la invención contiene un pigmento de color y una composición polimerizable, en la que el pigmento de color es una mezcla de pigmentos de color que incluye al menos un pigmento de color que se selecciona entre un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrolopirrol y un cristal mixto de los mismos, en la que el tamaño medio de partícula del pigmento de color se encuentra entre 80 nm y 240 nm, como determinado mediante una técnica de dispersión de luz dinámica utilizando un láser que tiene una longitud de onda de emisión de 635 nm, en la que la composición polimerizable contiene entre el 95,0% en peso y el 99,0% en peso de compuestos polimerizables monofuncionales y en la que la composición polimerizable tiene una densidad de enlace doble DED de al menos 5,40, calculándose la densidad de enlace doble DED según la fórmula:

$$DED = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{F(i) \times \% \text{ en peso}(i)}{PM(i)}}{\sum_{i=1}^n \% \text{ en peso}(i)}$$

en la que:

n representa el número de compuestos polimerizables en la tinta de inyección curable por radicales libres, F(i) representa la funcionalidad del compuesto polimerizable i, PM(i) representa el peso molecular del compuesto polimerizable i y % en peso(i) es el porcentaje en peso del compuesto polimerizable i con respecto al peso total de la composición polimerizable.

En una realización preferida de la tinta de inyección curable por radicales libres, la mezcla de pigmentos de color en la tinta de inyección contiene un pigmento de β-ftalocianina de cobre. Esta combinación con un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrolopirrol o un cristal mixto de los mismos proporciona especialmente tintas de

inyección curables por radicales libres de color azul, marrón y negra que presenten una buenas estabilidad a la luz y retrorreflectividad.

5 En una realización preferida de la tinta de inyección curable por radicales libres, la mezcla de pigmentos de color en la tinta de inyección contiene un pigmento C.I. Pigment Yellow 150. Esta combinación con un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrolopirrol o un cristal mixto de los mismos proporciona especialmente tintas de inyección curables por radicales libres de color amarilla y marrón que presenten una buenas estabilidad a la luz y retrorreflectividad.

10 Preferiblemente, dicho al menos un pigmento de color que se selecciona entre un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrolopirrol y un cristal mixto de los mismos está presente en una cantidad de al menos un 9% en peso con respecto al peso total de la mezcla de pigmentos de color.

15 La composición polimerizable tiene una densidad de enlace doble DED de al menos 5,40, preferiblemente al menos 5,60 y lo más preferiblemente al menos 5,70. Una mayor densidad de enlace doble DED suele mejorar la retrorreflectividad.

20 Las tintas de inyección curables por radiación se pueden curar mediante polimerización por radicales libres. En el proceso de impresión por inyección de tinta, se ha visto que la polimerización por radicales libres proporcionó una fiabilidad mayor que la que se obtiene con tintas de inyección catiónicamente curables que planteaban problemas de fiabilidad de eyección debido a la luz ultravioleta dispersa. La luz ultravioleta dispersa que incide en la placa de boquillas de un cabezal de impresión por inyección de tinta hace que se estropeen las boquillas, ya que la tinta curada en una boquilla acaba por obstruirla. A diferencia de una tinta curable por radicales libres en la que las especies de radical tienen una vida mucho más corta, una tinta catiónicamente curable sigue curándose una vez que la luz ultravioleta ha generado una especie ácida en la boquilla.

Conjuntos de tintas de inyección curables por radicales libres y pigmentos de color

30 Un conjunto de tintas de inyección curables por radicales libres de acuerdo con la presente invención incluye una pluralidad de tintas de inyección curables por radicales libres como descritas anteriormente. La pluralidad de tintas de inyección curables por radicales libres contiene al menos una tinta de inyección curable por radicales libres que se selecciona del grupo que consta de una tinta azul, una tinta roja y una tinta marrón. Aunque generalmente se utilizan conjuntos de tintas de inyección CMYK para producir imágenes multicolor, se descubrió que un conjunto de tintas de inyección BRYKGBr resultó ventajoso en cuanto a la calidad de imagen y la velocidad de fabricación para la producción de señales de tráfico.

Puesto que las señales de tráfico se utilizan en exteriores, se utilizan pigmentos de color en lugar de tintes, ya que los pigmentos presentan una mayor estabilidad a la decoloración por acción de la luz.

40 Los tonos de color exactos que hay que utilizar en las señales de tráfico de un país determinado están definidas en la legislación nacional, y estas legislaciones tienden a diferir algo de un país a otro. Por ejemplo, el fondo azul que se utiliza en las señales de tráfico de las autopistas de Austria, Bélgica y Portugal tiene un tono azul bastante diferente. Para la misma señal de tráfico, por ejemplo, una señal de tráfico de prioridad, en distintos países se utilizan distintos tonos, que van de un amarillo chillón a un naranja oscuro. Aunque es posible reproducir todos estos tonos de color utilizando un conjunto de tintas de inyección BRYKGBr en el que las tintas de inyección contienen un único pigmento de color específico, se descubrió que, en la presente invención, también se pudieron optimizar la resistencia a la decoloración por acción de luz, la retrorreflectividad y la calidad de imagen utilizando una mezcla de pigmentos de color en la mayoría de las tintas de inyección del conjunto de tintas. Esta mezcla de pigmentos de color incluye al menos un pigmento de color que se selecciona entre un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrolopirrol y un cristal mixto. Además, para la tinta verde, una combinación de una β -ftalocianina de cobre y un pigmento amarillo específico proporcionó una estabilidad a la luz mejorada en comparación con los pigmentos verdes comerciales.

55 Un conjunto de tintas de inyección BRYKGBr preferido para la fabricación de señales de tráfico se muestra en la Tabla 1. El porcentaje en peso de los pigmentos está basado en el peso total de la tinta de inyección. Preferiblemente, el cristal mixto contiene C.I. Pigment Violet 19 que está presente en el cristal mixto en una cantidad que se encuentra entre el 70% en peso y el 95%, como medida mediante Probe-MS. Las primeras cuatro filas en la tabla son todas ellas pigmentos de color que se seleccionan del grupo que consta de un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrolopirrol y un cristal mixto de los mismos.

Tabla 1

% en peso de pigmento:	Tintas de inyección					
	Azul	Roja	Amarilla	Negra	Verde	Marrón
C.I. Pigment Violet 19		1,06				

C.I. Pigment Red 122		1,06				
Cristal mixto	0,36			0,14		1,27
C.I. Pigment Orange 71		1,77	0,40			
C.I. Pigment Blue 15:4	2,98			0,22	1,55	0,14
C.I. Pigment Yellow 150			1,27		0,57	1,95
C.I. Pigment Black 7				1,30		

Los pigmentos de color pueden ser de color negro, cian, magenta, amarillo, rojo, naranja, violeta, azul, verde, marrón y similares. Los pigmentos de color adecuados pueden escogerse entre los descritos por HERBST, Willy, *et al.*, Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications, 3ª edición, Wiley - VCH, 2004, ISBN 3527305769.

Un pigmento de quinacridona particularmente preferido es C.I. Pigment Violet 19 o un cristal mixto del mismo. 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 Ciba Specialty Chemicals.

Para una tinta negra se prefieren los pigmentos C.I. Pigment Black 7 y C.I. Pigment Black 11. Entre los pigmentos de negro de carbón adecuados se incluyen Regal™ 400R, Mogul™ L y Elftex™ 320 de CABOT, 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 EVONIK y MA8 de MITSUBISHI CHEMICAL Co..

Aunque un pigmento de negro de carbón proporciona una excelente resistencia a la decoloración por acción de la luz, se obtiene una calidad de imagen mejorada combinándolo con al menos un pigmento de color que se selecciona entre un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrololpirrol y un cristal mixto, más preferiblemente adicionalmente en combinación con un pigmento de β-ftalocianina de cobre. Dicha combinación proporciona un color negro neutro, mientras que una tinta de inyección que solo contiene un negro de carbón a menudo sólo produce colores negros parduzcos.

En una realización particularmente preferida, una tinta de inyección de acuerdo con la presente invención contiene dos o más pigmentos que se seleccionan del grupo que consta de C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Red 122, un cristal mixto que incluye una quinacridona, C.I. Pigment Orange 71, C.I. Pigment Yellow 150, una β-ftalocianina de cobre y un negro de carbón.

El conjunto de tintas de inyección curables por radicales libres según una realización preferida incluye a) una tinta de inyección curable por radicales libres de color azul que contiene un pigmento de β-ftalocianina de cobre y al menos un pigmento de color que se selecciona entre un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrololpirrol y un cristal mixto de los mismos, b) una tinta de inyección curable por radicales libres de color rojo que contiene una mezcla de pigmentos de color que se seleccionan entre un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrololpirrol y un cristal mixto de los mismos, c) una tinta de inyección curable por radicales libres de color amarillo que contiene un pigmento C.I. Pigment Yellow 150, d) una tinta de inyección curable por radicales libres de color negro que contiene un pigmento de negro de carbón, e) una tinta de inyección curable por radicales libres de color marrón que contiene un pigmento de β-ftalocianina de cobre y al menos un pigmento de color que se selecciona entre un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrololpirrol y un cristal mixto de los mismos y f) una tinta de inyección curable por radicales libres de color verde.

En una realización más preferida de dicho conjunto de tintas de inyección curables por radicales libres, la tinta de inyección curable por radicales libres amarilla y/o la tinta de inyección curable por radicales libres negra contiene(n) al menos un pigmento de color que se selecciona entre un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrololpirrol y un cristal mixto de los mismos, y/o la tinta de inyección curable por radicales libres verde y/o la tinta de inyección curable por radicales libres marrón contiene(n) un pigmento C.I. Pigment Yellow 150.

El tamaño medio de partícula del pigmento de color se encuentra entre 80 nm y 240 nm, preferiblemente entre 100 y 200 nm, como determinado mediante una técnica de dispersión de luz dinámica utilizando un diodo láser que tiene una longitud de onda de emisión de 635 nm. Se obtiene una estabilidad a la luz insuficiente cuando el tamaño medio de partícula es inferior a 80 nm. Un tamaño medio de partícula de más de 240 nm comporta una reducción de la retrorreflectividad. Se obtiene un compromiso óptimo entre estabilidad a la luz y retrorreflectividad cuando el tamaño

medio de partícula del pigmento de color se encuentra entre 100 y 200 nm.

Preferiblemente, el pigmento se utiliza en una tinta de inyección en una cantidad que se encuentra entre el 1,0% en peso y el 8,0% en peso, más preferiblemente entre el 1,5% en peso y el 6,0% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radicales libres. En estos rangos de concentración, se puede obtener un mayor rendimiento de producción de señales de tráfico sin que se vea afectada la calidad de imagen (granularidad).

Dispersantes

Preferiblemente, la tinta de inyección curable por radicales libres pigmentada contiene un dispersante para mejorar adicionalmente las propiedades de dispersión del pigmento. A fin de obtener una alta fiabilidad de impresión, el dispersante es preferiblemente un dispersante polimérico. Dicho dispersante mejora la fiabilidad del proceso de impresión por inyección de tinta gracias al hecho de que, generalmente, reduce la velocidad de sedimentación, especialmente cuando contiene grupos amina secundaria o terciaria.

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:

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

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

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular promedio en peso M_w 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.

Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:

- dispersantes DISPERBYK™, disponibles de BYK CHEMIE GMBH,
- dispersantes SOLSPERSE™, disponibles 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.

Entre los dispersantes poliméricos particularmente preferidos se incluyen los dispersantes Solsperse™ de LUBRIZOL, los dispersantes Efka™ de BASF, los dispersantes Disperbyk™ de BYK CHEMIE GMBH y los dispersantes Ajisper™ de AJINOMOTO FINE-TECHNO Co. Los dispersantes particularmente preferidos son Solsperse™ 32000, 35000 y 39000 de LUBRIZOL y los dispersantes Disperbyk™ 162 de BYK CHEMIE GMBH.

Los dispersantes pueden utilizarse solos o como combinación de dos o más tipos de dispersantes.

El dispersante polimérico se usa preferiblemente en una cantidad del 10% en peso al 200% en peso, más preferiblemente del 20% en peso al 100% en peso, lo más preferiblemente del 50% en peso al 90% en peso con respecto al peso del pigmento.

Sinergistas de dispersión

La tinta de inyección curable por radicales libres puede incluir un sinergista de dispersión para mejorar adicionalmente

la estabilidad de dispersión mediante un dispersante polimérico y por lo tanto también la fiabilidad de impresión, ya que menos pigmento se puede sedimentar en la boquilla de un cabezal de impresión cuando el dispositivo de inyección de tinta está en modo de reposo.

5 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.

10 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.

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

20 Entre algunos sinergistas de dispersión adecuados para un pigmento de dicetopirrololpirrol, un pigmento de quinacridona o un cristal mixto de los mismos 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).

25 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.

Composiciones polimerizables

30 Cualquier monómero y oligómero polimerizable por radicales libres puede usarse como compuesto polimerizable en la composición polimerizable. La viscosidad de la tinta de inyección curable por radicales libres puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros.

Los compuestos polimerizables pueden ser cualquier monómero y/u oligómero encontrado en Polymer Handbook Vol 1 + 2, 4ª edición, editado por J. BRANDRUP et al., Wiley-Interscience, 1999.

35 La composición polimerizable contiene una mezcla de compuestos polimerizables monofuncionales y polifuncionales, preferiblemente compuestos polimerizables difuncionales.

El compuesto polimerizable monofuncional tiene que estar presente de manera dominante. Preferiblemente, la composición polimerizable también incluye una pluralidad de compuestos polimerizables monofuncionales.

40 Al utilizar una pluralidad de compuestos polimerizables monofuncionales, generalmente se pueden maximizar la adhesión y la retrorreflectividad para una cierta cantidad de compuestos polimerizables monofuncionales en la tinta de inyección curable por radicales libres. Sin embargo, para una maximización así, ciertos compuestos polimerizables monofuncionales son menos preferidos, mientras que otros son más preferidos. En una realización particularmente preferida, la composición polimerizable contiene preferiblemente entre el 0% en peso y el 18,0% en peso de acrilato de isobornilo y/o preferiblemente al menos un 13,0% en peso de un monómero monofuncional heterocíclico no aromático con respecto al peso total de la tinta de inyección.

La mezcla de compuestos polimerizables monofuncionales también permite controlar de manera precisa la viscosidad de la tinta de inyección curable por radicales libres.

50 La composición polimerizable contiene entre el 95,0% en peso y el 99,0% en peso, preferiblemente entre el 95,5% en peso y el 99,0% en peso y más preferiblemente entre el 96,0% en peso y el 98,5% en peso de compuestos polimerizables monofuncionales con respecto al peso total de la composición polimerizable.

55 Entre los monómeros monofuncionales heterocíclicos no aromáticos preferidos se incluyen la N-vinilcaprolactama, la acrilolmorfolina, el acrilato formal de trimetilolpropano cíclico y la oxazolidinona de vinil metilo. En una realización particularmente preferida, la tinta de inyección curable por radicales libres contiene acrilato formal de trimetilolpropano cíclico y/o oxazolidinona de vinil metilo.

60 Preferiblemente, los uno o más monómeros monofuncionales heterocíclicos no aromáticos anteriores se combinan con un monómero monofuncional aromático, preferiblemente no un monómero heteroaromático y lo más preferiblemente acrilato de 2-fenoxietilo. Preferiblemente, el monómero monofuncional aromático que, preferiblemente, consta de acrilato de 2-fenoxietilo, está presente en una cantidad que se encuentra entre el 15,0% en peso y el 30,0% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Sistema de fotoiniciación

Cuando la tinta de inyección curable por radicales libres no se cura mediante un curado por haz de electrones, se utiliza un sistema de fotoiniciación. Preferiblemente, el sistema de fotoiniciación contiene al menos un fotoiniciador de radicales libres, pero, preferiblemente, el sistema de fotoiniciación contiene una combinación de fotoiniciadores y preferiblemente también uno o más co-iniciadores.

El fotoiniciador en la tinta de inyección curable por radicales libres puede ser un iniciador Norrish tipo I o un iniciador Norrish tipo II. Un iniciador Norrish tipo I es un iniciador que se desdobra tras la excitación produciendo el radical iniciador de forma inmediata. Un iniciador Norrish tipo II es un fotoiniciador que se activa mediante radiación actínica y forma radicales libres por abstracción de hidrógeno a partir de un segundo compuesto que se convierte en el verdadero radical libre iniciador. Este segundo compuesto se denomina co-iniciador o sinergista de polimerización. Tanto los fotoiniciadores de tipo I como los de tipo II pueden emplearse en la presente invención solos o combinados.

Preferiblemente, el sistema de fotoiniciación incluye entre el 4% en peso y el 20% en peso de fotoiniciadores de radicales libres y co-iniciadores.

Fotoiniciadores Norrish tipo I

Los fotoiniciadores Norrish tipo I preferidos para la tinta de inyección curable por radiación UV de la invención son fotoiniciadores de óxido de acilfosfina y fotoiniciadores de α -hidroxicetona.

Un fotoiniciador de óxido de acilfosfina es particularmente ventajoso para la curabilidad cuando el curado por radiación UV se lleva a cabo con diodos LED UV que tienen una larga longitud de onda de más de 360 nm, y incluso más cuando el fotoiniciador de óxido de acilfosfina se combina además con un fotoiniciador Norrish tipo II que contiene un grupo tioantona.

Entre los ejemplos preferidos de los fotoiniciadores de óxido de acilfosfina se incluyen, sin limitarse particularmente a los mismos, un óxido de fosfina de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilo, un óxido de fosfina de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilo y un óxido de fosfina de bis-(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilo.

Entre los fotoiniciadores de óxido de acilfosfina preferidos disponibles en el comercio se incluyen, sin limitarse particularmente a los mismos, Omnirad™ 819 (óxido de fosfina de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilo), Omnipol™ TP, Omnirad™ TPO (óxido de fosfina de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilo) y Omnirad™ TPO-L (etil(fosfinato de 2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilo), todos disponibles de IGM RESINS.

Preferiblemente, el contenido del fotoiniciador de óxido de acilfosfina se encuentra entre el 3% en peso y el 15% en peso, más preferiblemente entre el 5% en peso y el 13% en peso y aún más preferiblemente entre el 6% en peso y el 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV.

Preferiblemente, la tinta de inyección curable por radicales libres incluye al menos un 7,0% en peso de un fotoiniciador de óxido de acilfosfina con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radicales libres. Esta cantidad garantiza unas fiabilidad y curabilidad especialmente buenas del curado mediante diodos LED UV cuando el curado por radiación UV se lleva a cabo mediante diodos LED UV que tienen una longitud de onda de más de 360 nm.

Entre los ejemplos de los fotoiniciadores de α -hidroxicetona se incluyen, sin limitarse particularmente a los mismos, la cetona de 1-hidroxyciclohexilfenilo, la 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona y la 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona.

Entre los ejemplos de fotoiniciadores α -hidroxicetona disponibles en el comercio se incluyen, sin limitarse particularmente a los mismos, Omnirad™ 1173, Omnirad™ 184 y Omnirad™ 127 y Omnirad™ 4817 de IGM RESINS.

Preferiblemente, el contenido de la α -hidroxicetona se encuentra entre el 1% en peso y el 10% en peso, más preferiblemente entre el 2% en peso y el 8% en peso y aún más preferiblemente entre el 3% en peso y el 6% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV.

En una realización preferida, los uno o más grupos acilo del fotoiniciador de óxido de acilfosfina o del fotoiniciador α -hidroxicetona están unidos a un polímero o a un grupo polimerizable.

En el documento **EP 2960303 A** (FUJFILM) se divulgan fotoiniciadores de óxido de acilfosfina poliméricos adecuados.

Un ejemplo de un fotoiniciador de α -hidroxicetona polimérico adecuado es disponible bajo el nombre comercial Esacure™ KIP150 de IGM RESINS.

En el documento **US 4922004** (MERCK) se divulgan fotoiniciadores de α -hidroxicetona polimerizables adecuados, como la cetona de 4-(2-acriloiloxietoxi)-fenil-2-acriloiloxi-2-propilo preparada en el Ejemplo 3.

Fotoiniciadores Norrish tipo II

La tinta de inyección curable por radicales libres también puede contener un fotoiniciador Norrish tipo II que preferiblemente incluye un resto de fotoiniciación que se selecciona del grupo que consta de un grupo tioxantona y un grupo benzofenona. Un fotoiniciador Norrish tipo II que contiene un grupo tioxantona es particularmente preferido, ya que es ventajoso para el curado por diodos LED UV, especialmente para diodos LED UV que tienen una longitud de onda de emisión de al menos 360 nm o incluso 370 nm.

Entre los ejemplos adecuados de fotoiniciadores Norrish tipo II que contienen un grupo tioxantona se incluyen, sin limitarse particularmente a los mismos, la tioxantona, la dietiltioxantona, como la 2,4-dietiltioxantona, la isopropiltioxantona, como la 2-isopropiltioxantona y la 4-isopropiltioxantona, y la clorotioxantona, como la 2-clorotioxantona.

Ejemplos específicos de fotoiniciadores Norrish tipo II disponibles en el comercio que contienen un grupo tioxantona son Speedcure™ DETX (2,4-dietiltioxantona) y Speedcure™ ITX (2-isopropiltioxantona) de LAMBSON y Kayacure™ DETX-S (2,4-dietiltioxantona) de Nippon Kayaku Co..

Entre los ejemplos adecuados de fotoiniciadores Norrish tipo II que contienen un grupo benzofenona se incluyen, sin limitarse particularmente a los mismos, la benzofenona, la metilbenzofenona, el metil-2-benzoilbenzoato, la fenilbenzofenona, como la 4-fenilbenzofenona, la trimetilbenzofenona, la bis(alquilamino)benzofenona, y la 4-(dialquilamino)benzofenona.

Ejemplos específicos de fotoiniciadores Norrish tipo II disponibles en el comercio que contienen un grupo benzofenona son Omnirad™ 4MBZ y Omnirad™ BP de IGM RESINS, Speedcure™ PBZ y Speedcure™ 5040 de LAMBSON. Este último fotoiniciador es una mezcla de benzofenona y tioxantona.

Preferiblemente, el contenido del fotoiniciador Norrish tipo II que incluye un resto de fotoiniciación que preferiblemente se selecciona del grupo que consta de un grupo tioxantona y un grupo benzofenona se encuentra entre el 0,5% en peso y el 7,5% en peso, más preferiblemente entre el 1% en peso y el 5% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV. Sin embargo, cuando el fotoiniciador Norrish tipo II es un compuesto de tioxantona polimerizable o polimérico, el contenido puede ser mayor, preferiblemente hasta el 25% en peso, más preferiblemente hasta el 15% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV.

En los documentos **EP 2161264 A** (AGFA), **EP 2199273 A** (AGFA) y **EP 2684876 A** (AGFA) se divulgan ejemplos preferidos de fotoiniciadores Norrish tipo II polimerizables que incluyen un resto de fotoiniciación que se selecciona del grupo que consta de un grupo tioxantona o un grupo benzofenona.

En los documentos **EP 1616920 A** (AGFA) y **EP 1616899 A** (AGFA) se divulgan ejemplos preferidos de fotoiniciadores Norrish tipo II poliméricos que incluyen un resto de fotoiniciación que se selecciona del grupo que consta de un grupo tioxantona o un grupo benzofenona.

Entre los ejemplos comerciales de tioxantonas y benzofenonas poliméricas se incluyen Omnipol™ BP, Omnipol™ TX y Omnipol™ 2702 de IGM RESINS.

Coiniciadores

Con el fin de aumentar adicionalmente la fotosensibilidad, la tinta de inyección curable por radicales libres puede, además, contener uno o más coiniciadores, también denominados sinergistas de polimerización, para los cuales suelen utilizarse sinergistas de amina.

Ejemplos adecuados de sinergistas de amina 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)acriladas tales como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por ejemplo dietilaminoetilacrilato) o N-morfolinoalquil-(met)acrilatos (por ejemplo N-morfolinoetil-acrilato).

En una realización preferida de la tinta de inyección curable por radicales libres, el sinergista de polimerización es un sinergista de amina acrilado.

Algunos sinergistas de amina adecuados se comercializan bajo los nombres comerciales Omnipol™ ASA, Omnipol™ 894 y Esacure™ A198 de IGM Resins.

Entre los sinergistas de amina acrilados comerciales preferidos se incluyen Photomer™ 4068, 4250, 4771, 4775, 4780, 4967 y 5006 de IGM Resins.

Inhibidores de polimerización

La tinta de inyección curable por radicales libres también puede contener un inhibidor de polimerización. Gracias al hecho de que una tinta contiene el inhibidor de polimerización, se puede evitar que tenga lugar una reacción de polimerización antes del curado, por ejemplo, durante el almacenamiento o el transporte. También mejora la fiabilidad de impresión, ya que la tinta de inyección curable por radicales libres mediante diodos LED UV en un cabezal de impresión de un dispositivo de impresión suele mantenerse a una temperatura más elevada, como 45°C a 55°C.

Entre los inhibidores de polimerización adecuados se incluyen antioxidantes de tipo fenol, fotoestabilizadores de amina con impedimento estérico, antioxidantes de tipo fósforo, benzoquinona, hidroquinona y derivados, como el monometil éter de hidroquinona utilizado comúnmente en monómeros de (met)acrilato.

Entre los ejemplos del inhibidor de polimerización fenólico se incluyen, sin limitarse a las siguientes sustancias, el p-metoxifenol, el cresol, el t-butilcatecol, el di-t-butil-p-cresol, el monometil éter de hidroquinona, el α-naftol, el 3,5-di-t-butil-4-hidroxitolueno, el 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, el 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-t-butilfenol), el 2,2'-metilen-bis-(4-etil-6-butilfenol) y el 4,4'-tio-bis-(3-metil-6-t-butilfenol) y el pirogallo.

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

Un inhibidor de polimerización es Irgastab™ UV10 de BASF. Otros ejemplos de un inhibidor de polimerización incluyen TEMPO, TEMPOL y Al Cupferron.

Los inhibidores de polimerización pueden utilizarse solos o como una combinación de dos o más de estos inhibidores de polimerización.

En una realización preferida, el inhibidor de polimerización es una mezcla de distintos tipos de inhibidores de polimerización. Los inhibidores de polimerización preferidos son mezclas de un inhibidor de polimerización basado en radicales libres oxilo, un inhibidor de polimerización basado su fenol y un inhibidor de polimerización basado en amina. En el documento **EP 2851402 A** (FUJIFILM) se listan ejemplos adecuados.

Preferiblemente, el inhibidor de polimerización está presente en una cantidad que se encuentra entre el 0,1% en peso y el 5% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radicales libres. Por debajo del 0,1% en peso, la polimerización indeseada no se inhibe lo suficiente y, por encima del 5% en peso, la velocidad de curado se reduce mucho.

Tensioactivos

La tinta de inyección curable por radicales libres puede contener un tensioactivo. El tensioactivo puede ser aniónico, catiónico, no iónico o zwitteriónico. Preferiblemente, el tensioactivo está presente en una cantidad que se encuentra entre el 0,1% en peso y el 3% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radicales libres. A concentraciones superiores al 3% en peso, la adhesión se puede deteriorar rápidamente, mientras que se observa una difusión insuficiente de la tinta a concentraciones inferiores al 0,1% en peso.

Preferiblemente, la cantidad total del tensioactivo es inferior al 3% en peso con respecto al peso total de la tinta y, más preferiblemente, inferior al 1,5% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radicales libres para impedir la formación de espuma de la tinta en su recipiente. Esta formación de espuma afecta negativamente a la fiabilidad de impresión.

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, hidroxil funcionales modificados con poliéter, modificados con amina, modificados con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de los mismos. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo poldimetilsiloxanos.

Entre los tensioactivos de silicona preferidos comerciales se incluyen BYK™ 333 y BYK™ UV3510 de BYK Chemie y Tegoglide™ 410 de EVONIK.

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

Entre los tensioactivos de silicona polimerizables preferidos se incluyen un tensioactivo de silicona (met)acrilado. Lo más preferiblemente, el tensioactivo de silicona (met)acrilado es un tensioactivo de silicona acrilado ya que los acrilatos son mas reactivos que los metacrilatos.

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

Entre los tensioactivos de silicona (met)acrilados comercialmente disponibles preferidos se incluyen Ebecryl™ 350, un diacrilato de silicona de Cytec, el polidimetilsiloxano acrilado modificado con poliéter BYK™ UV3500, BYK™ UV3510 y BYK™ UV3530, el polidimetilsiloxano acrilado 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, Tego™ Rad 2700 y Tego™ RC711, todos producidos por EVONIK. Otra silicona preferida es Silwet™ L7500 de OSI SPECIALITIES BENELUX NV, Silaplane™ FM7711, Silaplane™ FM7721, Silaplane™ FM7731, Silaplane™ FM0711, Silaplane™ FM0721, Silaplane™ FM0725, Silaplane™ TM0701, 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..

Los tensioactivos particularmente preferidos para la tinta de inyección curable por radicales libres son los tensioactivos Silmer® de SILTECH CORPORATION, como Silmer® ACR Di-1508.

Preparación de tintas de inyección curables por radicales libres

La preparación de tintas de inyección curables por radicales libres es comúnmente conocido por los expertos en la técnica.

El tamaño medio de partícula y la distribución de un pigmento de color es una característica importante para las tintas de inyección. La tinta de inyección puede prepararse precipitando o moliendo el pigmento en el medio de dispersión en presencia del dispersante.

Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, una mezcladora planetaria, un *dissolver* (dispersor, aparato de dispersión a alta velocidad) y una mezcladora Dalton Universal. Son aparatos de molienda y dispersión adecuados un molino de bolas, un molino de perlas, un molino coloidal, un dispersador de alta velocidad, dobles rodillos, un molino de bolas pequeñas, un acondicionador de pintura y rodillos triples. Las dispersiones también pueden prepararse utilizando energía ultrasónica.

Pueden emplearse distintos tipos de materiales como medio de molienda, como por ejemplo vidrios, cerámicas, metales y plásticos. En una realización preferida, el medio de molienda puede contener partículas, preferiblemente con forma sustancialmente esférica, como por ejemplo bolas pequeñas consistentes esencialmente en una resina polimérica o perlas de zirconio estabilizado con itrio.

En el proceso de mezclado, molienda y dispersión, cada proceso se realiza con refrigeración para evitar la acumulación de calor, y en la medida de lo posible bajo condiciones de iluminación en las que la radiación actínica quede sustancialmente excluida.

La tinta de inyección puede contener más de un pigmento y puede prepararse utilizando dispersiones diferentes para cada pigmento o, como alternativa, pueden mezclarse y comolarse diversos pigmentos al preparar la dispersión.

El proceso de dispersión puede realizarse en un modo discontinuo, continuo o semicontinuo.

Las cantidades y proporciones preferidas de los ingredientes de la molienda del molino variarán en función de los materiales específicos y las aplicaciones que pretendan utilizarse. Los contenidos de la mezcla de molienda comprenden la molienda de molino y los medios de molienda. La molienda de molino comprende el pigmento, un dispersante polimérico y un vehículo líquido. En el caso de tintas de inyección, el pigmento suele estar presente en la molienda de molino en una proporción de entre el 5% en peso y el 50% en peso, sin computar los medios de molienda. Preferiblemente, la proporción en peso del pigmento con respecto al dispersante polimérico es de entre 20:1 y 1:2, más preferiblemente 2:1 y 1:1.

El tiempo de molienda óptima puede variar y depende de la selección del pigmento, de los medios mecánicos y de las condiciones de residencia, del tamaño de partícula inicial y final deseado, etc. En la presente invención, pueden prepararse dispersiones de pigmento con un tamaño medio de partícula inferior a 100 nm.

Una vez finalizada la molienda, los medios de molienda se separan del producto particulado molido (en forma seca o de dispersión líquida) empleando técnicas de separación convencionales tales como la filtración o el tamizado a través de un tamiz de malla o similar. A menudo, el tamiz se sitúa dentro del molino, como por ejemplo en el caso de los molinos de bolas pequeñas. Preferiblemente, el concentrado de pigmento molido se separa de los medios de molienda por filtración.

En general, es deseable preparar las tintas de inyección en forma de una dispersión de pigmento concentrada, la cual se diluye posteriormente hasta obtener la concentración apropiada para su utilización en el sistema de impresión por inyección de tinta. Esta técnica permite preparar una mayor cantidad de tinta pigmentada utilizando el equipo. Mediante

la dilución, la tinta de inyección se ajusta a la viscosidad, la tensión superficial, el color, el matiz, la densidad de saturación y la cobertura del área impresa deseados de la aplicación particular.

Procedimientos de impresión por inyección de tinta

Un procedimiento de impresión por inyección de tinta de acuerdo con la invención comprende preferiblemente los pasos de: a) proyectar una imagen de color en un sustrato utilizando una tinta de inyección curable por radicales libres y c) curar la imagen de color proyectada mediante un haz de electrones o utilizando diodos que emiten luz UV, en el que la tinta de inyección curable por radicales libres contiene un pigmento de color y una composición polimerizable, en el que el pigmento de color es una mezcla de pigmentos de color que incluye al menos un pigmento de color que se selecciona entre un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrolpirrol y un cristal mixto de los mismos, en el que el tamaño medio de partícula del pigmento de color se encuentra entre 80 nm y 240 nm, como determinado mediante una técnica de dispersión de luz dinámica utilizando un láser que tiene una longitud de onda de emisión de 635 nm, en el que la composición polimerizable contiene entre el 95,0% en peso y el 99,0% en peso de compuestos polimerizables monofuncionales y en el que la composición polimerizable tiene una densidad de enlace doble DED de al menos 5,40, calculándose la densidad de enlace doble DED según la fórmula:

$$DED = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{F(i) \times \% \text{ en peso}(i)}{PM(i)}}{\sum_{i=1}^n \% \text{ en peso}(i)}$$

en la que:

n representa el número de compuestos polimerizables en la tinta de inyección curable por radicales libres, F(i) representa la funcionalidad del compuesto polimerizable i, PM(i) representa el peso molecular del compuesto polimerizable i y % en peso(i) es el porcentaje en peso del compuesto polimerizable i con respecto al peso total de la composición polimerizable.

En una realización particularmente preferida, hay un retardo del curado por radiación UV de al menos 1,0 segundo, más preferiblemente de al menos 1,5 segundo y lo más preferiblemente de al menos 2,0 segundos tras haber proyectado una gotita de la tinta de inyección curable por radicales libres. Estos retardos del curado permiten mejorar adicionalmente la retrorreflectividad.

Preferiblemente, el curado por radiación UV se lleva a cabo mediante diodos LED UV que tienen una longitud de onda de emisión de más de 360 nm, preferiblemente más de 370 nm.

La tinta de inyección curable por radicales libres se eyecta mediante uno o más cabezales de impresión que proyectan pequeñas gotas de manera controlada a través de boquillas sobre un sustrato que se mueve con respecto a los uno o más cabezales de impresión. Un cabezal de impresión preferido para el sistema de impresión por inyección de tinta es un cabezal piezoeléctrico. La impresión por inyección de tinta piezoeléctrica se basa en el movimiento de un transductor cerámico piezoeléctrico al aplicarle tensión. Al aplicar tensión, la forma del transductor cerámico piezoeléctrico en el cabezal de impresión cambia y forma una cavidad que posteriormente se rellena con tinta de inyección. 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. Los cabezales de impresión piezoeléctricos demostraron ser los cabezales de impresión más fiables para la impresión industrial.

Un cabezal de impresión piezoeléctrico preferido es un denominado cabezal de impresión piezoeléctrico de modo "push" cuyo elemento piezoeléctrico bastante grande es capaz de eyectar también gotitas de tinta de inyección de alta viscosidad. Un cabezal de impresión así se encuentra disponible de RICOH como cabezal de impresión GEN5s.

Un cabezal de impresión piezoeléctrico preferido es un denominado cabezal de impresión piezoeléctrico de flujo continuo (con recirculación de tinta) de tipo *drop-on-demand* (gota bajo demanda). Un cabezal de impresión así se encuentra disponible de TOSHIBA TEC como el cabezal de impresión CF10u. Se prefieren los cabezales de impresión de flujo continuo, ya que mejoran la fiabilidad de impresión por inyección de tinta gracias a la circulación de tinta en el cabezal de impresión.

Preferiblemente, el cabezal de impresión por inyección de tinta se desplaza hacia atrás y hacia delante en una dirección transversal a través de la superficie receptora de tinta en movimiento. Es posible que el cabezal de impresión por inyección de tinta no imprime en su camino hacia atrás. Sin embargo, se prefiere la impresión bidireccional para obtener una capacidad de producción por área alta. A fin de maximizar una capacidad de producción por área alta, se puede utilizar otro procedimiento de impresión que es conocido como "proceso de impresión de una sola pasada" que puede 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 receptora de tinta se transporta bajo los cabezales de impresión por inyección de tinta.

Sin embargo, la impresión por inyección de tinta de las tintas de inyección curables por radiación UV se lleva a cabo en un modo de impresión de múltiples pasadas. La impresión en múltiples pasadas es una técnica utilizada para reducir la formación de bandas (bandeado) que puede tener lugar en la impresión por inyección de tinta. Cuando todavía están en estado líquido, los puntos de tinta tienden a fusionarse debido a la acción de la tensión superficial. Este fenómeno recibe el nombre de coalescencia. Para poder imprimir una imagen de gran calidad, es importante imprimir puntos individuales que sean redondos. Sin embargo, para poder obtener colores totalmente saturados, los puntos deben superponerse y cubrir completamente el sustrato. La coalescencia puede evitarse en gran medida si, para evitar la impresión simultánea de puntos colindantes durante cada ciclo de impresión, sólo se imprime una parte de los datos de imagen. Además, al evitarse todas las colindancias horizontales, puede aumentarse la velocidad transversal del mecanismo de impresión hasta el doble de la velocidad de impresión nominal del cabezal de impresión. En una realización preferida, el número de pasadas utilizadas es de 2 a 6 y, más preferiblemente, no superior a 4.

Una ventaja de usar un modo de impresión de múltiples pasadas es que las tintas de inyección curables por radiación UV se curan en pasadas consecutivas en vez de en una sola pasada, lo cual haría necesario un dispositivo de curado con una gran potencia de radiación UV. Además, la vida útil del cabezal de impresión es más larga en el caso de la impresión de múltiples pasadas. Aunque en la impresión de una sola pasada, una sola eyección lateral de tinta (*side shooter*) es suficiente para sustituir todo el cabezal de impresión, en la impresión de múltiples pasadas pueden admitirse varias eyecciones laterales de tinta e incluso tolerarse fallos. Además, el coste de una impresora de múltiples pasadas suele ser mucho menor, especialmente en el caso de sustratos de gran formato.

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

Sustratos

No existe restricciones reales en cuanto al tipo de sustrato sobre el que se puede llevar a cabo la impresión por inyección de tinta de la tinta de inyección curable por radicales libres de la invención. El sustrato puede ser rígido, pero la tinta de inyección de la invención puede utilizarse ventajosamente en sustratos flexibles. El sustrato también puede ser dotado de una imprimación o pretratado, por ejemplo, mediante un tratamiento de corona, de plasma o de llama.

En una realización particularmente preferida, el sustrato es preferiblemente un sustrato reflectante, más preferiblemente un sustrato retrorreflectante.

En una realización particularmente preferida, el sustrato se selecciona preferiblemente del grupo que consta de sustratos retrorreflectantes que tienen una construcción prismática con soporte de aire o metalizada y sustratos retrorreflectantes que incluyen una construcción de esferas de vidrio. Son particularmente preferidos los sustratos retrorreflectantes prismáticos, ya que se ha observado que las tintas de inyección curables por radicales libres tienen una retrorreflectividad superior a la de los sustratos retrorreflectantes que incluyen una construcción de esferas de vidrio.

En una realización preferida, los sustratos retrorreflectantes tienen una capa de soporte adhesiva que contiene un adhesivo permanente sensible a la presión para aplicarse en aluminio o una chapa de acero galvanizada de zinc. Dicha capa adhesiva facilita la fabricación de señales.

Procedimientos de fabricación de señales

Un proceso de fabricación de señales comprende el procedimiento de impresión por inyección de tinta como descrito en el presente documento.

En una realización preferida del proceso de fabricación de señales, el procedimiento incluye un paso en el que se lamina una película transparente en la imagen de color aplicada por inyección de tinta y curada. La ventaja de la misma es que no solo se mejora la resistencia al rayado de las señales, sino que también se aumenta la estabilidad a la luz de los pigmentos en la imagen curada, ya que la película transparente filtra la luz UV que es muy dañina por su efecto blanqueador en los pigmentos.

Las películas transparentes adecuadas pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes comerciales, como as Orafol® 5061, 5062 y 5051 de ORAFOL GmbH.

Señales

Una señal de acuerdo con la presente invención incluye una capa curada de una tinta de inyección curable por radicales libres como descrita anteriormente.

El término "señal", tal y como se utiliza en el presente documento, hace referencia a un artículo individual que transmite información por medio de caracteres alfanuméricos, símbolos y/o gráficos y que, durante el uso, está montado en un objeto como un poste, un soporte o una pared.

5 EJEMPLOS

Materiales

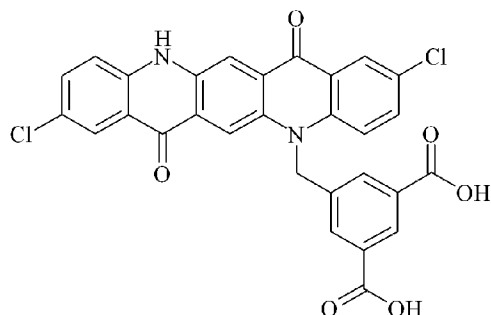
Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica). El agua utilizada fue agua desmineralizada.

PV19 es C.I. Pigment Violet 19, para el cual se usó Quindo Red 19 de RADIANT COLOR NV.

PO71 es C.I. Pigment Orange 71, para el cual se usó Irgazin™ Orange D205 de BASF.

PR122 es C.I. Pigment Red 122, para el cual se usó PIGMENT RED 122 TCR12203IJ de TRUST CHEM EUROPE BV.

SYN es el adyuvante de dispersión según la Fórmula (A):



Fórmula (A),

y se sintetizó de la misma manera como se describe en el Ejemplo 1 del documento **WO 2007/060254** (AGFA GRAPHICS) para el sinergista QAD-3.

DB162 es una abreviatura usada para el dispersante polimérico Disperbyk™ 162, disponible de BYK CHEMIE GMBH, del cual se ha eliminado la mezcla disolvente de 2-metoxi-1-metiletilacetato, xileno y n-butilacetato. El dispersante polimérico es un dispersante de poliéster y poliuretano a base de caprolactona y diisocianato de tolueno que tiene un valor amina de 13 mg KOH/g, un Mn de alrededor de 4.425 y un Mw de alrededor de 6.270.

TMPTA es triacrilato de trimetilolpropano, disponible bajo el nombre comercial Sartomer® SR351 de ARKEMA.

15EOT es un triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (15) que contiene quince unidades epoxi que tienen un peso molecular de 956, disponible bajo el nombre comercial Sartomer® SR9035 de SARTOMER.

HDDA es diacrilato de 1,6-hexanodiol, disponible bajo el nombre comercial Sartomer® SR238 de ARKEMA.

MPDA es diacrilato de 3-metil-1,6-pentanodiol, disponible bajo el nombre comercial Sartomer® SR341 de ARKEMA.

THFA es acrilato de tetrahidrofurfurilo, disponible bajo el nombre comercial Sartomer® SR285 de ARKEMA.

DPGDA es diacrilato de dipropilenglicol, disponible bajo el nombre comercial Laromer® DPGDA de BASF.

IBOA es acrilato de isobornilo, disponible bajo el nombre comercial Sartomer® SR285 de ARKEMA.

CTFA es acrilato formal de trimetilolpropano cíclico, disponible bajo el nombre comercial Sartomer® SR531 de ARKEMA.

ACMO es acrilolmorfolina de RAHN.

NVC es N-vinilcaprolactama, disponible de BASF BELGIUM, NV.

PEA es acrilato de 2-fenoietilo, disponible bajo el nombre comercial Sartomer® SR339C de ARKEMA.

TBCH es acrilato de 4-terc.butilciclohexilo, disponible bajo el nombre comercial Sartomer® SR217 de ARKEMA.

VMOX es una oxazolidinona de vinil metilo (CAS n.º: 3395-98-0), disponible bajo el nombre comercial VMOX® de BASF.

CN963 es un diacrilato de uretano difuncional, disponible bajo el nombre comercial Sartomer® CN963B80 de ARKEMA.

TPO es óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfina, disponible bajo el nombre comercial Omnirad® TPO de IGM RESINS.

BAPO es óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil-fosfina, suministrado bajo el nombre comercial Omnirad™ 819 por IGM RESINS.

ITX es Omnirad™ ITX, una mezcla isomérica de 2-isopropiltioxantona y 4-isopropiltioxantonade de IGM RESINS.

UV3510 es un agente humectante de polidimetilsiloxano modificado con poliéter, disponible bajo el nombre comercial BYK™ UV3510 de BYK CHEMIE GMBH.

UV10 es 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxisebacato, disponible de Shanghai FINC Chemical Technology Co.,

Ltd..

INHIB es una mezcla que forma un inhibidor de polimerización que tiene la composición según la Tabla 2.

Tabla 2

Componente	% en peso
DPGDA	82,4
p-metoxifenol	4,0
BHT	10,0
Cupferron™ AL	3,6

BHT es una abreviatura para 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol (CASRN128-37-0) de ALDRICH CHEMICAL CO.

Cupferron® AL es N-nitrosofenilhidroxilamina de aluminio de WAKO CHEMICALS LTD.

Métodos de medición

1. Tamaño medio de partícula

El tamaño medio de partícula se determinó con un Nicomp® 380 Submicron Particle Analyzer que utilizó un diodo láser de 635 nm, disponible de Particle Sizing Systems, y que está basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta de inyección curable por radicales libres se diluyó con acetato de etilo hasta una concentración de pigmento del 0,002% en peso.

2. Retrorreflectividad

El coeficiente de retroreflexión RA (expresado en $\text{cd/m}^2/\text{lx}$) representa la proporción de la luminancia (cd/m^2) a la iluminancia (lx). El coeficiente RA se determinó utilizando un Retrosign® GRX reflectómetro de DELTA (Dinamarca) según la norma EN12899 con un ángulo de iluminación de 5° y un ángulo de observación de $0,33^\circ$. Éste último ángulo simula la visión de una señal de tráfico por la noche por parte de un coche tipo mediante faros de tungsteno a una distancia de visión de 100 m, en donde los faros de tungsteno y el conductor se encuentran a, respectivamente, 0,65 m y 1,20 m por encima de la carretera.

3. Adhesión

Con un cúter se corta una muestra laminada en los lados de un cuadrado impreso para que pueda quitarse un cuadrado impreso laminado de las películas laminadas. En una esquina del cuadrado impreso laminado, se delamina la película transparente y clara de la película retrorreflectante impresa. Cuando no hay o casi no hay tinta presente en la película transparente y clara, se obtiene buena adhesión.

Después de, primero, laminar a mano la película transparente y clara sobre una lámina de papel blanco y de, luego, determinar la cantidad de tinta que es visible, se da una puntuación de adhesión según la Tabla 3.

Tabla 3

Puntuación	Observación
A	No se ve nada o casi nada de tinta (< 5 % del área superficial)
B	La película transparente y clara levantó partes pequeñas de la capa de tinta de inyección (5-30 % del área superficial)
C	La película transparente y clara levantó partes grandes de la capa de tinta de inyección (> 30 % del área superficial)

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra el efecto de la composición polimerizable en la adhesión y la reflectividad.

Preparación de la dispersión de pigmento concentrada CPR

La dispersión concentrada de pigmento rojo CPR se preparó mezclando sus componentes según la Tabla 4 durante 30 minutos utilizando un dispersador DISPERLUX™ de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo. A continuación se molió la dispersión utilizando un molino Bachofen DYNOMILL ECM relleno con perlas de zirconia estabilizada con itrio de

0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). La mezcla se hizo circular sobre el molino durante un tiempo de molienda de 53 minutos. Tras la molienda, se descargó la dispersión de pigmento concentrada en un recipiente a través de un filtro de 1 µm.

5

Tabla 4

% en peso de:	CPR
PV19	4,09
PO71	6,82
PR122	4,09
SYN	0,84
DB162	11,86
INHIB	1,00
PEA	71,30
Total =	100,00

Preparación de tintas de inyección

- 10 La dispersión concentrada CPR como preparada anteriormente se utilizó para preparar las tintas de inyección curables por radicales libres comparativas C-1 a C-11 según la Tabla 5 y las tintas de inyección curables por radicales libres I-1 a I-15 de la invención según la Tabla 6 y la Tabla 7.

15

Tabla 5

% en peso de:	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
CPR	25,94	25,94	25,94	25,94	25,94	25,94	25,94	25,94	25,94	25,94	25,94
HDDA					5,00	3,00				0,50	0,00
THFA					23,00						
PEA	10,44	2,52	0,00	10,44		7,44	3,00	3,00	3,00	10,34	10,84
CTFA	27,96	27,96	27,96	27,96		27,96	24,96	19,96	14,96	27,96	27,96
TBCH			9,10								
IBOA	5,38	13,30	5,00	5,38	32,90	23,66	34,10	39,10	44,10	3,66	3,66
NVC	18,28			18,28						19,60	19,60
VMOX		18,28	20,00								
CN963					1,16						
TPO	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
BAPO	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90
ITX	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
UV3510	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
UV10	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35

Tabla 6

% en peso de:	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8
CPR	25,94	25,94	25,94	25,94	25,94	25,94	25,94	25,94
15EOT						3,00		
HDDA	3,00	2,00	3,00	3,00				3,00
MPDA							3,00	

DPGDA					3,00			
PEA	7,44	8,84	0,82	3,44	9,04	3,87	9,04	7,44
CTFA	27,96	27,96	27,96	33,34	27,96	27,96	27,96	27,96
IBOA	5,38	3,66	12,00		3,78	8,95	3,78	5,38
NVC	18,28	19,60		18,28	18,28	18,28	18,28	18,28
VMOX			18,28	4,00				
TPO	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
BAPO	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90
ITX	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
UV3510	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
UV10	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35

Tabla 7

% en peso de:	I-9	I-10	I-11	I-12	I-13	I-14	I-15
CPR	25,94	25,94	25,94	25,94	25,94	25,94	25,94
TMPTA		1,00					
HDDA	3,00		2,00	1,75	1,50	1,25	1,00
PEA	7,44	8,44	8,84	9,09	9,34	9,59	9,84
CTFA	27,96	27,96	27,96	27,96	27,96	27,96	27,96
IBOA	15,38	6,38	3,66	3,66	3,66	3,66	3,66
NVC	8,28	18,28	19,60	19,60	19,60	19,60	19,60
TPO	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
BAPO	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90
ITX	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
UV3510	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
UV10	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35

- 5 El tamaño medio de partícula de todas las tintas de inyección se midió y se encontró en el rango de 140 nm a 160 nm.

Evaluación y resultados

- 10 En una película retrorreflectante Oralite® 9910 de ORAFOL Europe GmbH se imprimió un cuadrado de 10 cm x 10 cm con una cobertura de tinta del 98% con cada tinta de inyección utilizando una impresora Anapurna® RTR3200i LED de AGFA NV. La impresión por inyección de tinta se llevó a cabo proyectando gotitas de 30 pL en el modo de impresión bidireccional N540x1080 Reverse, a un ajuste de UV del 30% y con un retardo de curado de 2,15 s en la posición 800 mm.
- 15 Tras el curado mediante diodos LED UV, cada muestra impresa se laminó con una película transparente clara Oralite® 5061 de ORAFOL Europe GmbH utilizando una laminadora de rodillo EXCELAM® 1100RS de GMP a una temperatura de 40°C y la presión se ajustó manualmente al valor 1,5mil 36mic.
- 20 Todas las muestras se evaluaron en cuanto a la adhesión y la retrorreflectividad (RA). Los resultados se muestran en la Tabla 8. El título "DED" representa la densidad de enlace doble de la composición polimerizable y "% en peso Mono" representa el porcentaje en peso de compuestos polimerizables monofuncionales con respecto al peso total de la composición polimerizable.

Tabla 8

Muestra de tinta	% en peso Mono	DED	Adhesión	RA
------------------	----------------	-----	----------	----

C-1	99,7%	5,57	A	81
C-2	99,7%	5,68	A	93
C-3	99,7%	5,73	A	88
C-4	99,7%	5,57	A	72
C-5	92,1%	5,56	C	80
C-6	96,0%	5,16	A	89
C-7	99,7%	4,98	B	87
C-8	99,7%	4,97	B	86
C-9	99,7%	4,96	B	78
C-10	99,1%	5,63	A	89
C-11	99,7%	5,61	A	88
I-1	96,0%	5,70	A	132
I-2	97,3%	5,70	A	115
I-3	96,0%	5,82	A	126
I-4	96,0%	5,85	A	144
I-5	96,0%	5,68	A	113
I-6	96,0%	5,47	A	113
I-7	96,0%	5,71	A	119
I-8	96,0%	5,70	A	125
I-9	96,0%	5,41	A	107
I-10	98,5%	5,62	A	101
I-11	97,3%	5,70	A	111
I-12	97,6%	5,69	A	107
I-13	97,9%	5,67	A	114
I-14	98,2%	5,66	A	103
I-15	98,5%	5,65	A	103

Debería inmediatamente resultar evidente de la Tabla 8 que sólo las señales impresas con las tintas de inyección curables por radicales libres de la invención presentan una buena adhesión y una retrorreflectividad RA de más de 100 cd/lux/m².

5

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra el efecto del retardo de curado durante la impresión por inyección de tinta en la retrorreflectividad.

10 Evaluación y resultados

La tinta de inyección curable por radicales libres I-11 se imprimió y se laminó de la misma manera que en el EJEMPLO 1, pero con un breve retardo de curado. La retrorreflectividad (RA) medida se muestra en la Tabla 9.

15

Tabla 9

Muestra de tinta	Retardo de curado	RA
I-11	1,43 s	106
I-11	2,15 s	111

De la Tabla 9 resulta evidente que cuanto más largo sea el retardo de curado, mayor será la retrorreflectividad.

REIVINDICACIONES

1. Tinta de inyección curable por radicales libres que contiene un pigmento de color y una composición polimerizable,
 en la que el pigmento de color es una mezcla de pigmentos de color que incluye al menos un pigmento de color que se selecciona entre un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrolopirrol y un cristal mixto de los mismos,
 en la que el tamaño medio de partícula del pigmento de color se encuentra entre 80 nm y 240 nm, como determinado mediante una técnica de dispersión de luz dinámica utilizando un láser que tiene una longitud de onda de emisión de 635 nm,
 en la que la composición polimerizable contiene entre el 95,0% en peso y el 99,0% en peso de compuestos polimerizables monofuncionales, y
 en la que la composición polimerizable tiene una densidad de enlace doble DED de al menos 5,40, calculándose la densidad de enlace doble DED según la fórmula:

$$DED = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{F(i) \times \% \text{ en peso}(i)}{PM(i)}}{\sum_{i=1}^n \% \text{ en peso}(i)}$$

en la que:

n representa el número de compuestos polimerizables en la tinta de inyección curable por radicales libres,

F(i) representa la funcionalidad del compuesto polimerizable i,

PM(i) representa el peso molecular del compuesto polimerizable i, y

% en peso(i) es el porcentaje en peso del compuesto polimerizable i con respecto al peso total de la composición polimerizable.

2. Tinta de inyección curable por radicales libres según la reivindicación 1 que contiene un pigmento de β -ftalocianina de cobre y/o un pigmento C.I. Pigment Yellow 150.
3. Tinta de inyección curable por radicales libres según la reivindicación 1 o 2 que contiene al menos el 7,0% en peso de un fotoiniciador de óxido de acilfosfina con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radicales libres.
4. Tinta de inyección curable por radicales libres según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho al menos un pigmento de color que se selecciona entre un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrolopirrol y un cristal mixto de los mismos está presente en una cantidad de al menos un 9% en peso con respecto al peso total de la mezcla de pigmentos de color.
5. Tinta de inyección curable por radicales libres según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición polimerizable contiene entre el 0% en peso y el 18,0% en peso de acrilato de isobornilo y/o al menos el 13,0% en peso de un monómero monofuncional heterocíclico no aromático.
6. Conjunto de tintas de inyección curables por radicales libres que incluye una pluralidad de tintas de inyección curables por radicales libres según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Conjunto de tintas de inyección curables por radicales libres según la reivindicación 6, en el que la pluralidad de tintas de inyección curables por radicales libres contiene al menos una tinta de inyección curable por radicales libres que se selecciona del grupo que consta de una tinta azul, una tinta roja y una tinta marrón.
8. Conjunto de tintas de inyección curables por radicales libres según la reivindicación 7 que incluye:
- a) una tinta de inyección curable por radicales libres de color azul que contiene un pigmento de β -ftalocianina de cobre y al menos un pigmento de color que se selecciona entre un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrolopirrol y un cristal mixto de los mismos,
 - b) una tinta de inyección curable por radicales libres de color rojo que contiene una mezcla de pigmentos de color que se selecciona entre un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrolopirrol y un cristal mixto de los mismos,
 - c) una tinta de inyección curable por radicales libres de color amarillo que contiene un pigmento C.I. Pigment Yellow 150,
 - d) una tinta de inyección curable por radicales libres de color negro que contiene un pigmento de negro de carbón,
 - e) una tinta de inyección curable por radicales libres de color marrón que contiene un pigmento de β -ftalocianina de cobre y al menos un pigmento de color que se selecciona entre un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrolopirrol y un cristal mixto de los mismos, y
 - f) una tinta de inyección curable por radicales libres de color verde.

9. Conjunto de tintas de inyección curables por radicales libres según la reivindicación 7, en el que la tinta de inyección curable por radicales libres amarilla y/o la tinta de inyección curable por radicales libres negra contiene(n) al menos un pigmento de color que se selecciona entre un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrolpirrol y un cristal mixto de los mismos, y/o la tinta de inyección curable por radicales libres verde y/o la tinta de inyección curable por radicales libres marrón contiene(n) un pigmento C.I. Pigment Yellow 150.

10. Señal que incluye una capa curada de una tinta de inyección curable por radicales libres según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el término "señal" hace referencia a un artículo individual que transmite información por medio de caracteres alfanuméricos, símbolos y/o gráficos y que, durante su uso, está montado en un objeto, como un poste, un soporte o una pared.

11. Procedimiento de impresión por inyección de tinta que comprende los pasos de:
a) proyectar una imagen de color en un sustrato utilizando una tinta de inyección curable por radicales libres y
c) curar la imagen de color proyectada mediante un haz de electrones o utilizando diodos que emiten luz UV,
en el que la tinta de inyección curable por radicales libres contiene un pigmento de color y una composición polimerizable,
en el que el pigmento de color es una mezcla de pigmentos de color que incluye al menos un pigmento de color que se selecciona entre un pigmento de quinacridona, un pigmento de dicetopirrolpirrol y un cristal mixto de los mismos,
en el que el tamaño medio de partícula del pigmento de color se encuentra entre 80 nm y 240 nm, como determinado mediante una técnica de dispersión de luz dinámica utilizando un láser que tiene una longitud de onda de emisión de 635 nm,
en el que la composición polimerizable contiene entre el 95,0% en peso y el 99,0% en peso de compuestos polimerizables monofuncionales y
en el que la composición polimerizable tiene una densidad de enlace doble DED de al menos 5,40, calculándose la densidad de enlace doble DED según la fórmula:

$$DED = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{F(i) \times \% \text{ en peso}(i)}{PM(i)}}{\sum_{i=1}^n \% \text{ en peso}(i)}$$

en la que:

n representa el número de compuestos polimerizables en la tinta de inyección curable por radicales libres,

F(i) representa la funcionalidad del compuesto polimerizable i,

PM(i) representa el peso molecular del compuesto polimerizable i, y

% en peso(i) es el porcentaje en peso del compuesto polimerizable i con respecto al peso total de la composición polimerizable.

12. Procedimiento de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 11, en el que hay un retardo del curado por radiación UV de al menos 1 segundo tras haber proyectado una gotita de la tinta de inyección curable por radicales libres.

13. Procedimiento de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 11 o 12, en el que el sustrato se selecciona del grupo que consta de sustratos retrorreflectantes que tienen una construcción prismática con soporte de aire o metalizada y sustratos retrorreflectantes que incluyen una construcción de esferas de vidrio y que preferiblemente el sustrato tiene una capa posterior adhesiva que contiene un adhesivo permanente sensible a la presión para aplicarse en aluminio o una chapa de acero galvanizada de zinc.

14. Proceso de fabricación de señales que comprende el procedimiento de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13.

15. Proceso de fabricación de señales según la reivindicación 14 que incluye el paso de laminar una película transparente en la imagen de color curada.