(19) CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) CH 718 099 A2

(51) Int. Cl.: C09D 133/08 (2006.01)
C09D 133/10 (2006.01)
B41M 5/03 (2006.01)

Demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) DEMANDE DE BREVET

(21) Numéro de la demande: 01518/20

(22) Date de dépôt: 30.11.2020

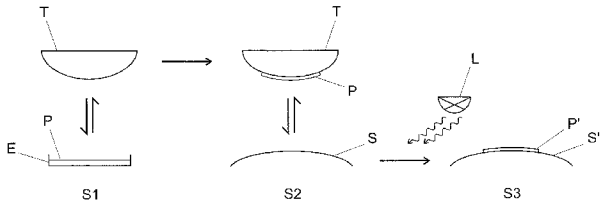
(43) Demande publiée: 31.05.2022

(71) Requérant:
Horlovia Chemicals sàrl, Eplatures-Grise 17
2300 La Chaux-de-Fonds (CH)

(72) Inventeur(s):
Khalid Zahouily, 68460 Lutterbach (FR)

(54) Produit d'impression photoréticulable pour procédé de tampographie.

(57) La présente invention porte sur un produit d'impression (P) adapté à la tampographie et pouvant être réticulé sous irradiation lumineuse. Le produit d'impression comprend en particulier un dérivé méthacrylate ou un dérivés acrylate, comportant au moins deux fonctions indépendamment sélectionnées parmi une fonction acide carboxylique et une fonction anhydride carboxylique, lesquelles favorisent l'adhésion du produit d'impression sur une surface métallique.



Description

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un produit d'impression ou de marquage adapté au procédé de tampographie ou sérigraphie. Il s'agit en particulier d'une composition photoréticulable sous irradiation UV ou visible et permettant une bonne adhésion sur surface métalliques.

Etat de la technique

[0002] La tampographie est un procédé usuellement utilisé dans l'industrie nécessitant un marquage de précision et reproductible. L'industrie horlogère et l'industrie électronique, en particulier, utilisent cette technique bien qu'elles ne soient pas les seules. L'impression de cadrans et d'autres éléments est souvent faite selon ce procédé dans l'industrie horlogère. Les marquage détrompeurs sont également effectués selon cette technique sur les éléments de connectique dans l'industrie électronique. Des instruments horlogers, d'écriture ou de de lunetterie, ou des objets publicitaires peuvent être ainsi marqués.

[0003] La sérigraphie La sérigraphie est une technique d'imprimerie qui utilise des pochoirs (à l'origine, des écrans de soie) interposés entre l'encre et le support. Les supports utilisés peuvent être variés (papier, carton, textile, métal, verre, bois, etc.).

[0004] Selon le principe de la tampographie, une encre d'impression ou une colle est stockée dans un réservoir. Un tampon permet de transférer l'encre ou la colle depuis son réservoir vers la surface à imprimer. Des surfaces variées et non planes peuvent ainsi être marquées de manière précise et reproductible. Le produit servant à l'impression, qu'il soit une peinture, une encre ou une colle, doit présenter les caractéristiques physicochimiques adéquates pour permettre le transfert. En particulier, ses caractéristiques rhéologiques doivent être adaptées pour un marquage de précision. Le produit d'impression doit en outre adhérer sur la surface à imprimée, que cette surface soit métallique, en polymère ou d'une autre nature. Lors de son procédé de fabrication ou lors de son usage ultérieur, le produit marqué peut faire l'objet de lavages ou de lessivages fréquents, notamment en présence de solvants. Le produit d'impression doit donc être suffisamment résistant face à ces nettoyages.

[0005] Au vu de ces contraintes, les produits d'impression les plus adaptés nécessitent le plus souvent une étape de séchage thermique après leur dépôt sur la surface à marquer. Cette étape dure en moyenne plusieurs dizaines de minutes. Les températures utilisées sont souvent au-delà de 100 ou 120 degrés. L'étape de marquage peut donc représenter un coût non négligeable dans la manufacture du produit du fait de sa consommation en énergie et du temps nécessaire à sa réalisation. Les températures utilisées peuvent en outre ne pas être adaptées aux produits thermiquement sensibles, ce qui peut être le cas de produits horlogers, de lunetterie ou de connectique.

[0006] En outre, une fois le procédé validé et mis en oeuvre, il peut être délicat de le modifier. En particulier, une encre conçue de sorte à être durcie et fixée suivant un procédé thermique peut être difficilement remplaçable, soit pour des raisons techniques, soit pour des raisons esthétiques. Par exemple une couleur caractéristique obtenue après séchage thermique d'une encre spécifique, pourrait ne pas être reproduite avec une encre alternative. Dans le cas où un tel marquage se rapporte à l'identité du produit ou de l'entreprise qui le fabrique, l'encre et le procédé initial doivent être indéfiniment utilisés, ce malgré les coûts qu'ils représentent.

[0007] Des produits de revêtement à base d'acrylates ou de méthacrylates sont connus pour être polymérisables sous UV. Le document WO2013142239, par exemple, décrit de tels monomères dans le cadre de revêtements protecteurs de produits en polymères. De telles compositions restent cependant peu applicables aux surfaces métalliques. En outre, leurs propriétés rhéologiques ne sont pas adaptées aux procédés de tampographie.

[0008] Des encres polymérisables sous UV sont décrites par exemple dans le document EP0204275 dans le cadre des circuits imprimés, lesquelles sont à base de méthacrylates comportant un groupe hydroxyle. De telles compositions restent cependant non adaptées aux procédés de tampographie.

[0009] Il apparaît donc nécessaire d'améliorer ce procédé de tampographie, notamment en permettant d'en réduire à la fois l'énergie et le temps de réalisation. Il apparaît en particulier nécessaire de pouvoir adapter un procédé préexistant, comprenant notamment une étape de séchage thermique, en la remplaçant par une étape de polymérisation sous irradiation lumineuse, de sorte réduire les temsp de séchage et de minimiser les coûts sans concession sur les propriétés du produit final. Il apparaît en outre nécessaire de pouvoir mettre en oeuvre ce procédé sur des produit thermiquement sensibles. Il y a de surcroît un besoin particulier pour le marquage durable des surfaces métalliques, ou d'autres surfaces sur lesquelles l'adhésion de produits d'impression peut être défaillante, notamment en présence de solvants ou de conditions environnementales sévères. Pour ce faire, des produits d'impression adaptés à l'un ou l'autre de ces critères, de préférence à l'ensemble de ces critères, doivent encore être développés. Il est en particulier nécessaire de formuler des compositions adaptées aux exigences de la tampographie et permettant à la fois une bonne adhésion sur des surfaces métalliques, une dureté et une résistance à l'abrasion et aux solvants adéquate et une polymérisation rapide et peu coûteuse à température ambiante.

Bref résumé de l'invention

[0010] La présente invention propose un procédé et un produit d'impression permettant d'adresser l'une ou plusieurs des limitations exposées ci-dessus.

[0011] Un but de la présente invention est donc de proposer un produit d'impression pour tampographie pouvant être réticulé rapidement, de préférence en moins d'une minute, voire en moins de 5 secondes.

[0012] Un autre but de la présente invention est de proposer un produit d'impression pour tampographie ayant les propriétés d'adhésion sur des surfaces métalliques et une résistance aux solvants adéquates.

[0013] Un autre but de la présente invention est de proposer un produit d'impression pour tampographie ne nécessitant pas de séchage thermique et pouvant être substituée à une encre préexistante nécessitant une étape de séchage thermique, de sorte qu'une fois sur l'objet marqué, elle présente les mêmes propriétés ou de meilleures propriétés que l'encre équivalente nécessitant un séchage thermique.

[0014] Un autre but de la présente invention est de permettre d'utiliser un procédé de tampographie sur des objets thermiquement sensibles. Le produit d'impression pour tampographie ici proposé permet de s'affranchir d'un séchage thermique.

[0015] Un autre but de la présente invention est de remplacer un procédé de tampographie impliquant un séchage thermique par un procédé plus rapide et moins consommateur d'énergie. Une chaîne de production initialement conçue pour un séchage thermique peut alors être facilement convertie. En l'occurrence, un but de la présente invention est de proposer une méthode de tampographie qui permette de substituer une méthode comprenant une étape de séchage thermique, et dont le produit qui en résulte conserve les mêmes qualités et les mêmes caractéristiques, ou présente des qualités et caractéristiques améliorées.

[0016] Selon l'invention, ces buts sont atteints notamment au moyen du produit d'impression et de la méthode de tampographie présentés dans les revendications indépendantes et détaillées dans les revendications qui en dépendent.

[0017] Cette solution présente notamment l'avantage par rapport à l'art antérieur de mettre en oeuvre un procédé de tampographie rapide et peu coûteux, et pouvant être facilement substitué à des procédés préexistants.

Brève description des figures

[0018] Des exemples de mise en oeuvre de l'invention sont indiqués dans la description illustrée par les figures annexées dans lesquelles :

La figure 1 illustre le procédé de tampographie appliqué selon le principe de la présente invention.

Exemple(s) de mode de réalisation de l'invention

[0019] Le produit d'impression objet de la présente invention est adapté au procédé de tampographie et peut être réticulé en quelques secondes à température ambiante, de l'ordre de 3 à 10 secondes. La température ambiante s'entend comme étant comprise entre environ 18°C et 25°C.

[0020] Le procédé selon la présente description peut être schématiquement décrit en référence à la figure 1. Le produit d'impression **P** stocké dans un réservoir **E**, ou encrier, est transféré sur la surface d'un tampon **T**, qui dépose le produit d'impression **P** sur la surface **S** d'un objet. Un dispositif d'irradiation **L** irradie la surface **S** comprenant le produit d'impression **P** encore fluide déposée par le tampon **T**. Le produit d'impression **P** est ainsi durci en une couche **P'** de marquage, produisant une surface **S'** marquée.

[0021] Le produit d'impression **P** selon la présente description désigne toute composition fluide ou visqueuse destinée à être apposée sur la surface **S** d'un objet, à des fins de marquage ou d'encollage, pouvant être transférée depuis un réservoir **E** et durcie sans traitement thermique sur la surface sur laquelle elle est apposée. Le produit d'impression peut être en particulier durcit sous irradiation lumineuse, telle qu'une irradiation UV ou UV-visible. Bien que le produit d'impression **P** puisse désigner une colle, il désigne plus particulièrement une encre, un vernis ou une peinture, ou tout produit de marquage équivalent. Le marquage indique tout motif directement visible à l'oeil ou bien pouvant être révélé sous UV ou sous irradiation d'une longueur d'onde particulière. Il peut être en outre ou alternativement phosphorescent ou fluorescent.

[0022] Un marquage de couleur directement visible peut être obtenu lorsque le produit d'impression comporte un colorant ou un pigment visible à l'oeil. Un marquage rouge ou d'une autre couleur peut être obtenu en fonction du pigment ou du mélange de pigments utilisé. Des composants fluorescents ou phosphorescents peuvent alternativement ou en plus être inclus dans le produit d'impression **P**.

[0023] Un marquage invisible peut alternativement être obtenu lorsque le produit d'impression **P** est dépourvu de pigments visibles à l'oeil. Le produit d'impression **P** peut alors comporter un ou plusieurs composants pouvant être révélés sous UV ou sous une irradiation particulière. De tels produit d'impressions **P** peuvent ainsi être utilisés pour sécuriser et/ou identifier des produits manufacturés.

[0024] Que le marquage soit directement visible ou invisible, il est important qu'il adhère correctement sur la surface **S**. Il est notamment nécessaire qu'il résiste à des traitements de lavage pouvant éventuellement utiliser des solvants.

[0025] Dans la présente description le terme „durci" ou „durcissement" désigne toute polymérisation ou réticulation du produit d'impression une fois apposé sur la surface à imprimée, et permettant à la fois son adhésion sur la surface et sa solidification. De préférence, le durcissement évoqué ici exclut tout traitement thermique au profit des traitements basé sur l'irradiation lumineuse.

[0026] Selon un aspect important, le produit d'impression ici-décrit présente des propriétés rhéologiques adaptées à son transfert depuis un réservoir **E** par une surface intermédiaire telle qu'un tampon **T** jusqu'à la surface à imprimer **S**. En particulier, la viscosité du produit d'impression **P** est comprise entre 1000 cps et 4000 cps environ. La viscosité optimal est de de l'ordre de 2500 cps à 3500 cps, en particulier d'environ 3000 cps.

[0027] Selon un aspect important, le produit d'impression **P** comporte une base de réticulation. La base de réticulation peut comprendre un ou plusieurs dérivés d'acrylate. Un dérivé d'acrylate désigne ici tout composé contenant au moins une fonction acrylate disponible pour établir la polymérisation par réaction avec d'autres constituants de la composition. En particulier, les dérivés d'acrylate sélectionnés dans le cadre de la présente description comportent au moins une fonction acide carboxylique, ou au moins une fonction anhydride carboxylique. De préférence, les dérivés d'acrylate comportent à la fois au moins une fonction acide carboxylique et au moins une fonction anhydride carboxylique. En outre ou alternativement, les dérivés d'acrylate comportent de préférence une ou plusieurs fonctions susceptibles de réagir avec des groupement carboxyles, anhydrides ou ester. De telles fonctions sont par exemple des fonctions alcool, thiol, ou aminés primaires ou secondaires. Elles peuvent être identiques ou différentes lorsqu'elles sont multiples. L'homme de métier comprend que les dérivés d'acrylate selon la présente description sont hautement fonctionnalisés de sorte à pouvoir établir de nombreuses liaisons chimiques avec d'autres constituants de la composition ou avec la surface sur laquelle la composition est disposée. De préférence, les dérivés d'acrylate comportent au moins un groupement aromatique tel qu'un phényl, un benzyle, une pyridine, un furane, un pyrrole, une indolizine, ou un mélange de tels groupements aromatiques. Les dérivés acrylate de la présente description comportent en particulier au moins un acide aromatique.

[0028] Alternativement ou en plus, la base de réticulation du produit d'impression **P** comporte un ou plusieurs dérivés de méthacrylate. Un dérivé de méthacrylate désigne ici tout composé contenant au moins une fonction méthacrylate disponible pour établir la polymérisation par réaction avec d'autres constituants de la composition. En particulier, les dérivés de méthacrylate sélectionnés dans le cadre de la présente description comportent au moins une fonction acide carboxylique, ou au moins une fonction anhydride carboxylique. De préférence, les dérivés de méthacrylate comportent à la fois au moins une fonction acide carboxylique et au moins une fonction anhydride carboxylique. En outre ou alternativement, les dérivés de méthacrylate comportent de préférence une ou plusieurs fonctions susceptibles de réagir avec des groupements carboxyles, anhydrides ou ester. De telles fonctions sont par exemple des fonctions alcool, thiol, ou aminés primaires ou secondaires. Elles peuvent être identiques ou différentes lorsqu'elles sont multiples. L'homme de métier comprend que les dérivés de méthacrylate selon la présente description sont hautement fonctionnalisés de sorte à pouvoir établir de nombreuses liaisons chimiques avec d'autres constituants de la composition ou avec la surface sur laquelle la composition est disposée. De préférence, les dérivés de méthacrylate comportent au moins un groupement aromatique tel qu'un phényl, un benzyle, une pyridine, un furane, un pyrrole, une indolizine, ou un mélange de tels groupements aromatiques. Les dérivés de méthacrylate de la présente description comportent en particulier au moins un acide aromatique.

[0029] La base de réticulation du produit d'impression P peut comporter un mélange de dérivés d'acrylate et de dérivés méthacrylate tels que définis ci-dessus dans une proportion comprise entre 1 / 1,3 et 1,3 / 1 environ. En particulier La base de réticulation du produit **P** peut contenir un mélange de demi-esters de méthacrylate d'acide aromatique et de demi-ester d'acrylate d'acide aromatique. Les acides aromatiques désignent tout groupement aromatique comportant au moins une fonction acide carboxylique. L'acide benzoïque est un acide aromatique privilégié dans le cadre des présentes compositions.

[0030] La base de réticulation du produit d'impression **P** comporte une proportion de dérivés de méthacrylate ou de dérivé d'acrylate ou d'un mélange des deux, comprise entre 30 et 90% en masse de la composition totale, de préférence entre 50 et 80% en masse de la composition totale. La base de réticulation du produit d'impression **P** est constituée de sorte que sa viscosité dynamique est comprise entre 10 000 et 50 000 $mPa.s^{-1}$. La base de réticulation est ensuite diluée dans le reste de la composition de sorte à adapter la viscosité du produit d'impression **P**.

[0031] Il est entendu que la base de réticulation, bien qu'essentiellement impliquée dans le durcissement du produit d'impression **P**, participe à son adhérence sur la surface **S**, notamment du fait de la présence de ses nombreuses fonctions libres et réactives décrites plus haut.

[0032] Les dérivés de méthacrylate et les dérivés d'acrylate constituant la base du produit d'impression **P** peuvent être produits ou synthétisés à façon. Alternativement un ou plusieurs de ces dérivés de méthacrylates et d'acrylate peuvent être sélectionnés parmi des produits commerciaux, soit individuels, soit déjà sous forme de mélanges. De tels mélanges peuvent en outre comporter un solvant adéquat. De tels produits commerciaux incluent par exemple au moins un oligomère de méthacrylate contenant un acide carboxylique et un anhydride.

[0033] Le produit d'impression **P** peut en outre comprendre un ou plusieurs additifs di-fonctionnalisés de durcissement avec une fonction acrylate, une fonction méthacrylate ou une combinaison des deux. Un tel additif peut être sélectionné par exemple parmi un ester d'alkyl diol linéaire ou ramifié comprenant entre 3 et 12 carbones, où chacune des fonctions alcool est disposée en position terminale et éthérifiée avec un acrylate ou un méthacrylate. De tels alkyls diol peuvent en outre comporter une ou plusieurs insaturations et/ou des substituants halogénés, tel que du chlore ou du brome ou du fluor. Les additifs di-fonctionnalisés peuvent en outre comporter une fonction alcool ou acide carboxylique libre. Un tel additif di-fonctionnalisé permet une réticulation plus complète ou plus dense, permettant ainsi une meilleure résistance du produit d'impression après durcissement. La résistance est notamment améliorée vis-à-vis des opérations de nettoyage, en particulier lorsqu'elles implique l'utilisation de solvants tels que l'acétone ou l'éthanol. Selon des dispositions particulières, l'additif di-fonctionnalisé est sélectionné parmi le 1,6-hexane-diol-diacrylate, le 1,6-hexane-diol-dimethacrylate, le 1,5-pentane-diol-diacrylate, le 1,5-pentane-diol-diméthacrylate, le 1,4-butane-diol-diacrylate, le 1,4-butane-dioldimethacrylete, le 1,3-propane-diol-diacrylate, le 1,3-propane-dioldiméthacrylate, l'un ou l'autre de leurs isomères ramifiés, ainsi que les diesters mixtes correspondants comprenant à la fois une fonction acrylate et une fonction méthacrylate. L'additif di-fonctionnalisé peut comporter un mélange de plusieurs de ces composés. De préférence l'additif di-fonctionnalisé est le 1,6-hexane-diol-diacrylate, également connu sous la dénomination HDDA.

[0034] Le produit d'impression **P** comporte une proportion d'additif di-fonctionnalisé comprise entre 0.1 et 30% en masse de composition, de préférence entre 0,5 et 25% en masse de composition. En fonction des applications requises, la proportion d'additif di-fonctionnalisé est typiquement comprise entre 5 et 20% en masse de composition. Il est à noter que l'additif di-fonctionnalisé peut avoir un impact sur les propriétés rhéologiques de la composition sous sa forme fluide, avant durcissement. L'homme de métier comprendra que les proportions d'additif di-fonctionnalisé doivent être ajustées tenant compte à la fois des propriétés rhéologiques du produit d'impression **P** et de sa résistance aux solvants après durcissement.

[0035] Le produit d'impression **P** peut en outre comporter un ou plusieurs promoteurs d'adhérence. Un promoteur d'adhérence peut désigner plus particulièrement un méthacrylate d'acide difonctionnel. De tels méthacrylates d'acides difonctionnels incluent notamment des alkyls linéaires ou ramifiés comprenant de 3 à 12 carbones et comportant au moins deux fonctions parmi un thiol, un alcool, un acide, un anhydride, une amine primaire, une amine secondaire, les au moins deux fonctions pouvant être identiques ou différentes. Les fonctions libres du promoteur d'adhérence permettent une meilleure adhésion sur les surfaces métalliques, alors que la fonction méthacrylate participe de la réticulation du produit d'impression **P**. Le promoteur d'adhérence peut être synthétisé à façon ou bien acquis parmi les produits commerciaux comprenant ou consistant en des méthacrylates d'acides difonctionnels. Le promoteur d'adhérence est en particulier sélectionné parmi des acides méthacrylates di-fonctionnels connus pour leur bonnes performances d'adhérence sur des surfaces métalliques lorsqu'ils sont réticulé sont irradiations à être utilisés dans les systèmes UV ou visibles. Un exemple est le photomer 2204, disponible commercialement. Le produit d'impression **P** peut comporter de 0.1 à 10% en masse de composition du promoteur d'adhérence, de préférence de l'ordre de 1 à 5 % en masse.

[0036] Le produit d'impression **P** peut en outre comprendre un pigment ou un mélange de pigments dans des proportions variables. Une proportion de pigment comprise entre 0.5 et 30% peut être incluse dans la composition en fonction des besoins. De préférence, les pigments sont ajoutés dans une proportion comprise entre 5 et 20 % en masse de composition. Un pigment commercial ou un mélange de pigments commerciaux. De tels pigments incluent les compositions comprenant un ou plusieurs pigments naturels ou synthétiques broyés et associés à, ou solubilisé dans, un mélange comprenant au moins un acrylate. Des produits commerciaux tels que le RED511 le yellow 128c, le orange 203D, le blue 2973 ou le green 2727, peuvent être inclus dans la composition. L'homme de métier comprend que de préférence, le pigment ou le mélange de pigment n'a d'autre fonction que de colorer le produit d'impression **P** et qu'il est par conséquent inerte vis-à-vis des autres composants de la composition. Le ou les pigments sont en outre sélectionnés de préférence de sorte à ne pas influencer significativement les propriétés rhéologiques du produit d'impression **P**.

[0037] Le produit d'impression **P** comprend en outre un ou plusieurs initiateurs de photoplymérisation. Tout type d'initiateur de photopolymérisation peut être en théorie utilisé, tels que des peroxydes ou des phosphines ou d'autres photoinitiateurs usuels. L'homme de métier comprend que le photoinitiateur n'a normalement d'autre fonction que d'initier la réticulation du produit d'impression sous irradiation lumineuse et qu'il est à cet effet en proportion restreinte dans la composition. La proportion de photoinitiateur est typiquement comprise entre 0,5 et 15% en masse de la composition, de préférence comprises entre environ 1 et 6% en masse de la composition. Le ou les photoinitiateurs sont sélectionnés de préférence de sorte à ne pas influencer significativement les propriétés rhéologiques du produit d'impression **P**. Un exemple de photoinitiateur pouvant être utilisé dans le produit d'impression est le bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide, également désigné par Irgacure 819. Un autre exemple de photoinitiateur utilisable est le 2-hydroxy-2-methylpropiophenone, également désigné par DAROCUR1173. Un autre exemple de photoinitiateur est le 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphénylphosphineoxide, également désigné par TPO. Le produit d'impression P peut par exemple comporter un mélange de deux photoinitiaeurs, dans des proportions allant de 0,5 / 2 à 2 / 0,5. Il peut alternativement comporter un mélange de trois photoinitiateurs dans des proportions adéquates.

[0038] Le produit d'impression **P** peut en outre comporter un ou plusieurs additifs de mouillage permettant d'optimiser l'étalement du produit d'impression **P** sur la surface **S**. L'homme de métier comprend que les tensions de surfaces représentent un élément clé, avec les propriétés rhéologiques de la composition, pour permettre un marquage de précision.

Le ou les additifs de mouillage sont de préférences sélectionnés parmi les siloxanes. Avantageusement, les siloxanes utilisés comme agent mouillant comportent une fonction acrylate, de sorte à participer de la réticulation sous irradiation lumineuse. Le ou les additifs de mouillage sont inclus en faible proportion, typiquement de l'ordre 0,1 à 10% en masse, voir de 0,1 à 2% ou 3% en masse de composition. Des siloxanes tels que des ethers de polydimethylsiloxanes comprenant une ou plusieurs fonction acrylate peuvent être utilisés.

[0039] Un exemple de composition correspondant au produit d'impression P est présenté ci-dessous.

composant	type	Proportion en masse
Base	Mélange de methacrylates comprenant des acides carboxyliques et des anhydrides carboxyliques	50-80%
Pigment	Slurry encre pigment rouge broyé dans 50% à 70% de de mélange approprié de monomères acrylates.	5-30%
Additif bifonctionnalisé	Monomère di-acrylate ; exemple : 1,6-hexanediol-diacrylate	5-20%
Photoinitiateur 1	2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphineoxide	1-5%
Photoinitiateur 2	2-hydroxy-2-methylpropiophenone	0,1-3%
Photoinitiateur 3	Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide	1-5%
Promoteur d'adhérence	un acide méthacrylate di-fonctionnel destiné à être utilisé dans les systèmes UV et notamment comme promoteur d'adhérence pour les applications métalliques ex: Photomer 2204, EBECRYL® 168, EBECRYL® 171	1-5%
Agent mouillant 1	Polymère siloxane	0,1-2 %
Agent mouillant 2	Polymère siloxane comprenant un fonction acrylate	0,1-2 %

[0040] La présente description couvre en outre une méthode d'impression au moyen d'un procédé de tampographie, la méthode comprenant une première étape **S1** de fixer sur la surface d'un tampon **T** un produit d'impression **P**, fluide ou visqueux, tel que décrit ci-dessus. Elle comprend une seconde étape **S2** de transférer le produit d'impression **P** depuis le tampon sur une surface à marquer **S**, suivie d'une étape **S3** de réticulation du produit d'impression **P** sous irradiation lumineuse. L'étape **S3** est en particulier réalisée à température ambiante pendant une durée comprise entre 1 et 10 secondes, de préférence de l'ordre de 5 secondes. La température ambiante s'entind ici comme comprise entre 15°C et 25°C. L'irradiation lumineuse est de préférence une irradiation sous UV. La succession d'étapes **S1**, **S2** et **S3** ici décrite résulte en la production d'une surface marquée **S'** avec un produit d'impression réticulé **P'**. Le procédé est particulièrement adapté au marquage des surfaces métalliques.

Revendications

1. Produit d'impression (P) comprenant une base de réticulation, un ou plusieurs pigments, un ou plusieurs additifs bifonctionnalisés de durcissement, au moins un promoteur d'adhérence, au moins un photoinitiateur et un ou plusieurs additifs de mouillage, ladite base de réticulation comportant un ou l'autre ou une combinaison, d'un dérivé méthacrylate et d'un dérivés acrylate, comportant au moins deux fonctions indépendamment sélectionnées parmi une fonction acide carboxylique et une fonction anhydride carboxylique.
2. Produit d'impression selon la revendication 1, lesdits dérivés acrylate et méthacrylate comportant en outre au moins un groupement aromatique.
3. Produit d'impression selon la revendication 2 où le au moins un groupement aromatique est un acide aromatique.
4. Produit d'impression selon l'une des revendications 1 à 3, ledit additif di-fonctionnalisé étant sélectionnés parmi un ester d'alkyl diol linéaire ou ramifié comprenant entre 3 et 12 carbones, où chacune des fonctions alcool est disposée en position terminale et indépendamment éthérifiée avec un acrylate ou un méthacrylate.
5. Produit d'impression selon l'une des revendications 1 à 4, le promoteur d'adhérence étant un méthacrylate d'acide difonctionnel comportant au moins deux fonctions indépendamment sélectionnées parmi un thiol, un alcool, un acide, un anhydride, une amine primaire, une amine secondaire.
6. Produit d'impression selon l'une de revendications 1 à 5, ladite base de réticulation ayant une viscosité dynamique comprise entre 10000 et 50000 centipoises.

7. Produit d'impression selon l'une des revendications 1 à 6, la base de réticulation ayant une proportion en masse comprise entre 30% et 90%, l'additif di-fonctionnalisé de durcissement ayant une proportion en masse comprise entre 0,1 et 30%, le promoteur d'adhérence ayant une proportion en masse comprise entre 0,1 et 10%, le pigment ayant une proportion comprise entre 0,5 et 30% en masse, l'initiateur de photopolymérisation ayant une proportion comprise entre 0,5 et 15% et l'additif de mouillage ayant une proportion comprise entre 0,1 et 10% en masse, l'ensemble ayant une viscosité dynamique comprise entre 1000 et 4000 centipoises de sorte à pouvoir être utilisé dans un procédé de tampographie

8. Produit d'impression selon l'une des revendications 1 à 7, dont la composition correspond à :

Composants	**type**	**Proportion en masse**
Base	Mélange de methacrylates comprenant des acides carboxyliques et des anhydrides carboxyliques	50-80%
Pigment	Composition comprenant au moins un pigment et au moins un acrylate ou un mélange d'acrylates	5-30%
Additif bifonctionnalisé	1,6-hexanediol-diacrylate	5-20%
Photoinitiateur 1	2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphineoxide	1-5%
Photoinitiateur 2	2-hydroxy-2-methylpropiophenone	0,1-3%
Photoinitiateur 3	Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide	1-5%
Promoteur d'adhérence	un acide méthacrylate di-fonctionnel comme le Photomer 2204	1-5%
Agent mouillant 1	Polymère siloxane	0,1-2%
Agent mouillant 2	Polymère siloxane comprenant un fonction acrylate	0,1-2 %

9. Procédé de tampographie comprenant une première étape (S1) de fixer sur la surface d'un tampon (T) un produit d'impression (P), une étape (S2) de transférer le produit d'impression (P) depuis le tampon sur une surface à marquer (S) et une étape (S3) de réticulation du produit d'impression (P) sous irradiation lumineuse à température ambiante, la surface à marquer (S) étant une surface métallique.

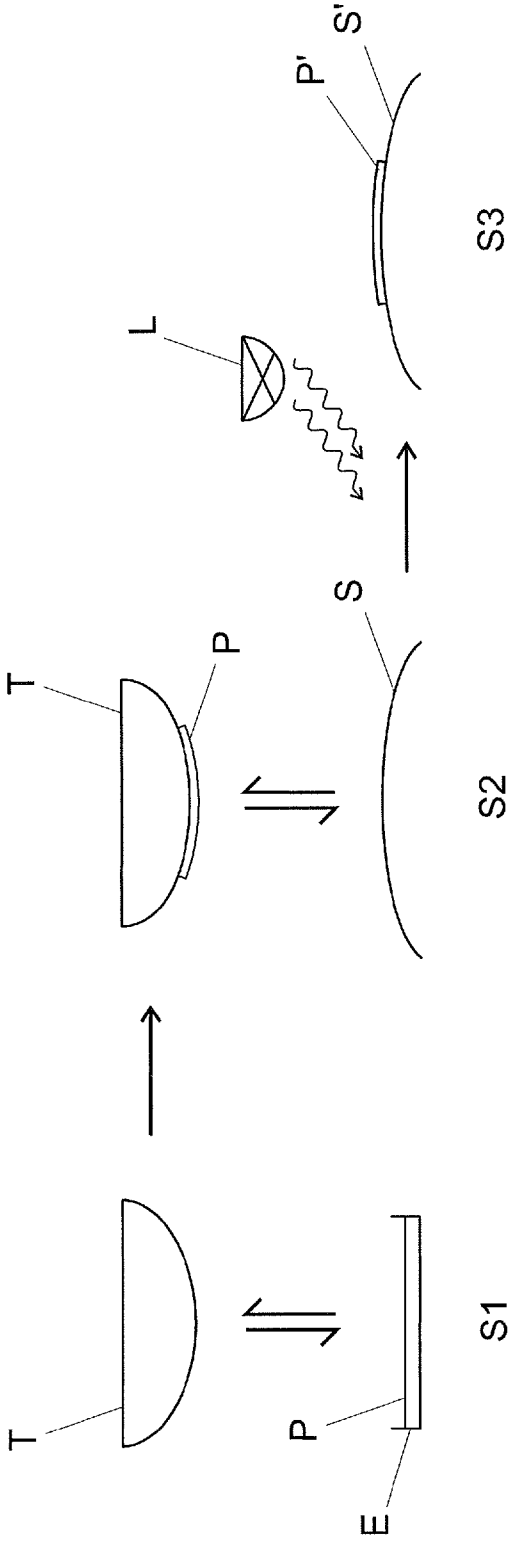


Fig. 1