

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 877 435**

51 Int. Cl.:

C09D 11/101 (2014.01)

C09D 11/10 (2014.01)

C08F 120/58 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2016** **PCT/US2016/028979**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2016** **WO16172578**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2016** **E 16783996 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.05.2021** **EP 3286232**

54 Título: **Monómeros y oligómeros con aplicación en química de curado por energía**

30 Prioridad:

23.04.2015 US 201562151940 P

21.04.2016 US 201615135341

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.11.2021

73 Titular/es:

ELECTRONICS FOR IMAGING, INC. (100.0%)
6750 Dumbarton Circle
Fremont, CA 94555, US

72 Inventor/es:

CLAYTON, TERRILL, SCOTT;
KLEMANN, BRUCE;
CONG, LIANHUI y
SHI, FENGYING

74 Agente/Representante:

ARIZTI ACHA, Monica

ES 2 877 435 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

Monómeros y oligómeros con aplicación en química de curado por energía

5 CAMPO

La invención se refiere a tintas curables por energía. Más particularmente, la invención se refiere a monómeros y oligómeros novedosos con aplicación en química de curado por energía.

10 ANTECEDENTES

Se conocen bien monómeros para su uso en tintas curables por energía y recubrimientos. Sartomer, IGM, Allnex y otros han estado suministrando una amplia gama de monómeros para formulación. Muchos monómeros comúnmente usados no tienen protección de patente y se han comercializado. Hay muy poca innovación en curso por parte de los principales proveedores de monómeros y oligómeros. Los monómeros monofuncionales usados comúnmente para curado por UV incluyen monoacrilato de metoxipolietilenglicol (550), monómero de acrilato aromático, alcoholes aromáticos, acrilatos de laurilo alcoxilados, monómero de acrilato cicloalifático, acrilato de 2(2-etoxietoxi)etilo, acrilato de estearilo, éster de acrilato, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de laurilo, acrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de isodecilo, monómero acrílico, acrilato de isooctilo, acrilato de octildecilo, acrilato de tridecilo, acrilato de caprolactona, acrilato de 4-nonilfenol etoxilado, acrilato de isobornilo, acrilato de trimetilolpropanoformal cíclico, monoacrilato de metoxipolietilenglicol (350), ácido 2-propenoico, éster octadecílico, acrilato de tetrahidrofurfurilo alcoxilado, acrilato de fenol alcoxilado, monoacrilato de 1,4-butanodiol, acrilato de bencilo, acrilato de uretano alifático, acrilato de 4-t-butilciclohexilo, acrilato de dioxolano, acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, acrilato de bencilo, acrilato de nonilfenol (4EO), acrilato de fenol (2,5 EO), acrilato de 2-(butilaminolcarbonil)oxietilo y acrilato de octildecilo.

Una lista no limitativa de monómeros difuncionales incluye diacrilato de ciclohexanodimetanol, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de 1,10-decanodiol, éster de acrilato, diacrilato de neopentilglicol alcoxilado, diacrilato de 1,3-butilenglicol, ácido 2-propenoico, éster 1,4-butanodilico, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de polietilenglicol (200), diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de metipentanodiol, diacrilato de polietilenglicol (400), diacrilato de bisfenol a etoxilado (3), diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de bisfenol a etoxilado (4), diacrilato de bisfenol a etoxilado (10), diacrilato de polietilenglicol (600), diacrilato de tetradecanodimetanol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado (2), diacrilato de bisfenol a etoxilado (30), diacrilato alifático alcoxilado, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de hexanodiol (2 OE) y diacrilato de hexanodiol (2 PO).

Debido a los cambios recientes en las reglas regulatorias internacionales, la mayoría de los monómeros clave usados en la química de curado por energía ya no pueden usarse en la formulación de tintas y recubrimientos, y los que pueden usarse no funcionan adecuadamente, es decir, no funcionan bien con respecto a curado de superficie, adherencia, flexibilidad, etc. Además, con el advenimiento de las tecnologías de lámparas de curado de tipo LED de UV respetuosas con el medio ambiente, los monómeros y oligómeros de UV tradicionales no pueden curarse eficazmente, dando como resultado tintas y recubrimientos curados de manera incompleta. Se necesita urgentemente innovación en torno a formulaciones y materias primas para tintas y recubrimientos curables por UV.

45 SUMARIO

Realizaciones de la invención tienen aplicación en el campo de tintas de chorro de tinta. Adicionalmente, los monómeros y oligómeros de curado por energía novedosos dados a conocer en el presente documento tienen también aplicación más ampliamente en el campo de tintas y recubrimientos de curado por energía.

50 DIBUJOS

La figura 1 muestra la modificación de THFA a un acrilato de amida según la invención;

la figura 2 muestra un dímero de THFA unido por un enlace éter según la invención;

la figura 3 muestra la introducción de grupos éter y etilenglicol según la invención;

la figura 4 muestra el uso de oligómeros con un enfoque multifuncional según la invención;

la figura 5 muestra la combinación de los monómeros novedosos con un PMMA con los extremos ocupados de manera individual o doble con acrilato de oligómero novedoso según la invención;

la figura 6 muestra el uso de oligómeros hiperramificados según la invención; y

la figura 7 muestra ésteres de aciloxima que generan dióxido de carbono tras la exposición a la radiación ultravioleta y que liberan un iniciador de radicales según la invención.

5 DESCRIPCIÓN

Realizaciones de la invención tienen aplicación en el campo de tintas de chorro de tinta. Adicionalmente, los monómeros y oligómeros de curado por energía novedosos dados a conocer en el presente documento tienen también aplicación más ampliamente en el campo de tintas y recubrimientos de curado por energía.

Los recubrimientos curables por radiación ultravioleta se basan en la química de acrilato que contiene una funcionalidad éster. Las esterasas en organismos biológicos pueden hidrolizar o metabolizar los ésteres de acrilato a derivados de alcohol. En el caso de THFA, las esterasas lo convierten en un alcohol tetrahidrofurfúrico. Se ha determinado que muchos de estos tipos de monómeros son cancerígenos o se clasifican por lo demás como tóxicos. Actualmente, no existen monómeros disponibles con propiedades de curado aceptables que estén dentro del cumplimiento regulatorio para el curado por LED de UV.

Un aspecto de la invención dada a conocer en el presente documento es el diseño y síntesis de monómeros y oligómeros novedosos que mantienen las propiedades deseables de los monómeros, al tiempo que se construyen de un modo que tienen el efecto tóxico en organismos vivos. Como ejemplo, el acrilato de tetrahidrofurfúlico es un monómero curable por energía con propiedades físicas deseables en la tinta de chorro de tinta curable por UV. Sin embargo, se ha clasificado como CMR (sustancias cancerígenas, mutagénicas y reprotóxicas). El motivo de esta clasificación resulta del hecho de que el grupo funcional acrilato puede metabolizarse a un alcohol que se ha determinado que es tóxico.

Los bioisómeros se conocen bien en el campo de la química de síntesis y se han usado para modificar la funcionalidad de productos farmacéuticos y metabolitos secundarios. Se han usado amidas, imidazoles y éteres como bioisómeros de ésteres satisfactoriamente en la química médica para mejorar la eficacia de los fármacos, tal como dan a conocer Clayton *et al.* en los documentos US 7595395 B2 y US 20100130479 A1. Se han usado bioisómeros para mejorar la eficacia y la biodisponibilidad de los fármacos reduciendo o eliminando significativamente el metabolismo de la esterasa en el cuerpo.

La modificación del acrilato de tetrahidrofurfúlico (THFA) (n.º CAS 2399-48-6), un monómero clave usado en la formulación de tintas de LED de UV para curado y adhesión, a un análogo de acrilato de amida (bioisómero de éster de acrilato) mantiene todas las propiedades de rendimiento clave de la tinta de chorro de tinta, al tiempo que elimina los efectos tóxicos en organismos biológicos mediante el metabolismo de la esterasa al derivado del alcohol. Véase la figura 1, que muestra la modificación de THFA a un acrilato de amida según la invención.

Los oligómeros de baja viscosidad, basados en monómeros tradicionales unidos con múltiples grupos éter, pueden proporcionar hidrógenos extraíbles a un radical peroxi para reiniciar la polimerización y también superar la inhibición por oxígeno. A modo de ejemplo no limitativo, considérese un dímero de THFA unido por un enlace éter. Este oligómero difuncional ofrece los beneficios del THFA, baja viscosidad, y los donadores de hidrógeno para superar la inhibición por oxígeno. La figura 2 muestra un dímero de THFA unido por un enlace éter según la invención.

Además de dímeros, trímeros, tetrameros y oligómeros de orden superior tienen utilidad en la invención.

Adicionalmente, para ajustar la flexibilidad de estos nuevos oligómeros difuncionales, pueden introducirse grupos éter y etilenglicol con $n = 1-1000$. La figura 3 muestra la introducción de grupos éter y etilenglicol según la invención.

Otra estrategia es combinar los beneficios del THFA con las propiedades de curado de los sistemas de epóxido que se curan por medio de un mecanismo catiónico. El uso de oligómeros con este enfoque multifuncional da como resultado el curado de la superficie sólida y una mínima contracción posterior al curado. Un beneficio adicional del epóxido es que no se inhibe por el oxígeno. La figura 4 muestra el uso de oligómeros con un enfoque multifuncional según la invención.

El oligómero difuncional también contiene enlaces éter que proporcionan hidrógenos extraíbles para reiniciar la polimerización terminados por radicales peroxi formados por oxígeno. Un sistema de tinta de este tipo para una formulación de tinta de chorro de tinta puede tener además una viscosidad reducida usando monómero de epóxido, tal como trimetilolpropano-oxetano o 3-etil-3-hidroximetil-oxetano. El epóxido también puede reemplazarse por un grupo viniloxilo o viniloxietoxilo si se desea un curado catiónico.

Además, la combinación de los monómeros novedosos con una resina de PMMA (poli(metacrilato de metilo)) con extremos ocupados de manera individual o doble con acrilato de oligómero novedoso potencia adicionalmente la adhesión a los sustratos, incluyendo Coroplast, polietileno, polipropileno y compuestos acrílicos. La figura 5 muestra

la combinación de los monómeros novedosos con PMMA con extremos ocupados de manera individual o doble con acrilato de oligómero novedoso según la invención.

Otro polímero útil con buena adhesión a sustratos incluye un polímero de PMMA con extremos ocupados de manera individual o doble con acrilato de tetrahidrofurfurilo.

Otro polímero útil que puede potenciar el curado de la superficie sin dar como resultado una película quebradiza y una contracción no deseada es un acrilato hiperramificado a base de tetrahidrofurfurilo, acrilato de uretano o acrilato etoxilado o viniléter. La polaridad y la reactividad pueden ajustarse mediante la selección de ramificaciones dendríticas, así como la elección del monómero (R). El mecanismo de curado puede ser únicamente radical libre por radiación UV, catiónico, aniónico o una combinación de más de uno. Estos oligómeros hiperramificados potencian las propiedades de curado, tales como adhesión y rigidez, al tiempo que mantienen una viscosidad más baja en comparación con los acrilatos de uretano tradicionales, y no reducen la flexibilidad de la película curada. La figura 6 muestra el uso de oligómeros hiperramificados según la invención.

Los ésteres de aciloxima pueden generar dióxido de carbono después de la exposición a la radiación ultravioleta y liberar un iniciador de radicales. Véase la figura 7. Esto da como resultado una tinta inerte para mejorar el curado de la superficie en sistemas curables por radiación UV. La potenciación de la adhesión y la velocidad de curado puede lograrse uniendo la funcionalidad acrilato, tales como monómeros de tipo PEA, THFA al anillo aromático u otras ubicaciones para obtener la combinación de iniciador y monómero. Este es otro enfoque para el uso de los beneficios de los monómeros idealizados sin los problemas de olor, seguridad y regulatorios asociadas con los mismos, es decir, THFA, VCAP, IBOA.

Los monómeros y oligómeros de la invención permiten que sea más seguro trabajar con la formulación de tinta de chorro de tinta al tiempo que conserva propiedades de rendimiento clave. Además, los monómeros y oligómeros novedosos tienen una reactividad excelente para su uso en sistemas de curado por LED de UV y reducen o eliminan la necesidad de nitrógeno u otro recubrimiento inerte.

La invención tiene un valor significativo porque la producción de tintas de chorro de tinta es una industria de miles de millones de dólares. Las tintas con un etiquetado más respetuoso con las regulaciones ofrecen un valor comercial significativo a los productores. Estas tintas permiten que las impresoras se construyan sin costosos generadores de nitrógeno integrados para el curado. Las tintas que son más respetuosas con las regulaciones tienen propiedades de curado potenciadas, no requieren recubrimiento con nitrógeno y proporcionan una ventaja significativa con respecto a los productos del estado de la técnica.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Composición de tinta cian

La tabla 1 muestra los componentes para una composición de tinta cian.

Tabla 1

Nombre comercial	Compuesto químico	Tinta cian % en peso
SR531	CTFA (acrilato de trimetilolpropanoformal cíclico, monómero monofuncional)	24,65
Compuesto 1	N-[(Oxolan-2-il)metil]prop-2-enamida	25,5
SR506	IBOA (acrilato de isobornilo, monómero monofuncional)	12,0
CN991	Oligómero de acrilato de uretano	10,0
V-Cap	N-Vinilcaprolactama (monómero monofuncional)	9,50
SR9003	PONPGDA (monómero difuncional)	3,0
BYK-361N	Aditivo de poliácrlato	0,50
BYK-377	Polidimetilsiloxano modificado con poliéster (tensioactivo)	0,050
Irgastab UV22	Estabilizador envasado	1,0
DOVERPHOS® 12	Fosfito (antioxidante)	2,0
Genocure TPO	Óxido de acilfosfina, MAPO (fotoiniciador)	10,0
Pigmentos cian	Pigmentos	1,8
		100,0

Ejemplo 2. Composición de tinta cian usando el compuesto 1

La tabla 2 muestra los componentes para una composición de tinta cian más regulatoria.

5

Tabla 2

		Tinta cian
Nombre comercial	Compuesto químico	% en peso
SR531	CTFA (acrilato de trimetilolpropanoformal cíclico, monómero monofuncional)	24,65
Compuesto 1	N-[(Oxolan-2-il)metil]prop-2-enamida	25,5
SR506	IBOA (acrilato de isobornilo, monómero monofuncional)	12,0
CN991	Oligómero de acrilato de uretano	10,0
V-Cap	N-Vinilcaprolactama (monómero monofuncional)	9,50
SR9003	PONPGDA (monómero difuncional)	3,0
BYK-361N	Aditivo de poliacrilato	0,50
BYK-377	Polidimetilsiloxano modificado con poliéster (tensioactivo)	0,050
Irgastab UV22	Estabilizador envasado	1,0
DOVERPHOS® 12	Fosfito (antioxidante)	2,0
Genocure TPO	Óxido de acilfosfina, MAPO (fotoiniciador)	10,0
Pigmentos cian	Pigmentos	1,8
		100,0

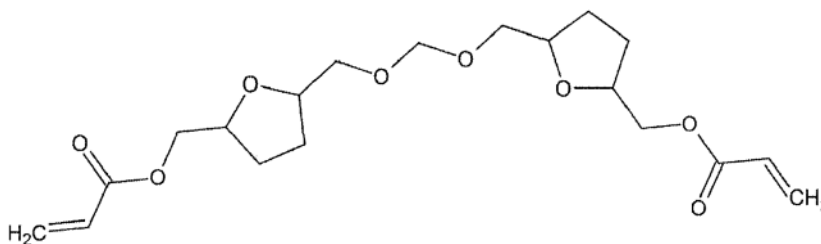
REIVINDICACIONES

1. Recubrimiento curable por radiación ultravioleta, que comprende:

5 un compuesto que consiste en acrilato de tetrahidrofurfurilo (THFA) (n.º CAS 2399-48-6) modificado a un acrilato de amida (bioisómero de éster de acrilato):



10 y un dímero de THFA unido por un enlace éter:

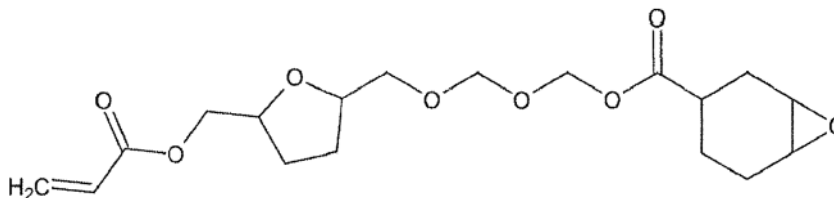


2. Recubrimiento según la reivindicación 1, que comprende además introducir cualquiera de:

15 grupos éter y etilenglicol.

3. Recubrimiento según la reivindicación 1, que comprende además:

20 un monómero de epóxido:



4. Recubrimiento según la reivindicación 3, comprendiendo dicho monómero de epóxido:

25 trimetilolpropano-oxetano o 3-etil-3-hidroximetil-oxetano.

5. Recubrimiento según la reivindicación 1, que comprende además;

30 un grupo viniloxilo o viniloxietoxilo.

6. Recubrimiento según la reivindicación 1, que comprende además:

35 una resina de PMMA (poli(metacrilato de metilo)) con extremos ocupados de manera individual o doble con acrilato de oligómero.

7. Recubrimiento según la reivindicación 1, que comprende además:

un polímero de PMMA con extremos ocupados de manera individual o doble con acrilato de tetrahidrofurfurilo.

8. Recubrimiento según la reivindicación 1, que comprende además:

un oligómero hiperramificado.

9. Recubrimiento según la reivindicación 8, comprendiendo dicho oligómero hiperramificado:

un acrilato hiperramificado a base de tetrahidrofurfurilo, acrilato de uretano o acrilato etoxilado o vinil éter.

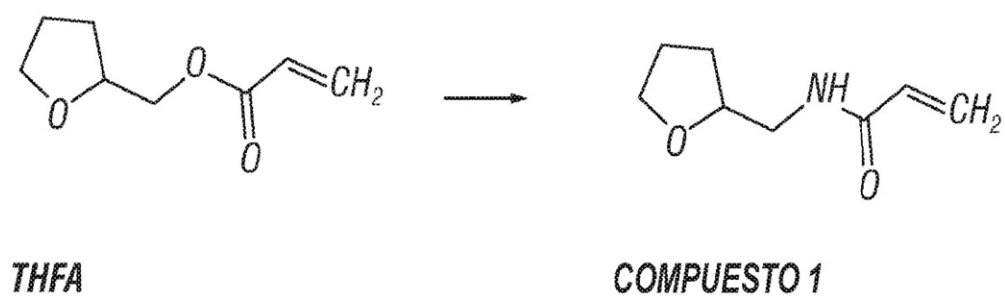


FIG. 1

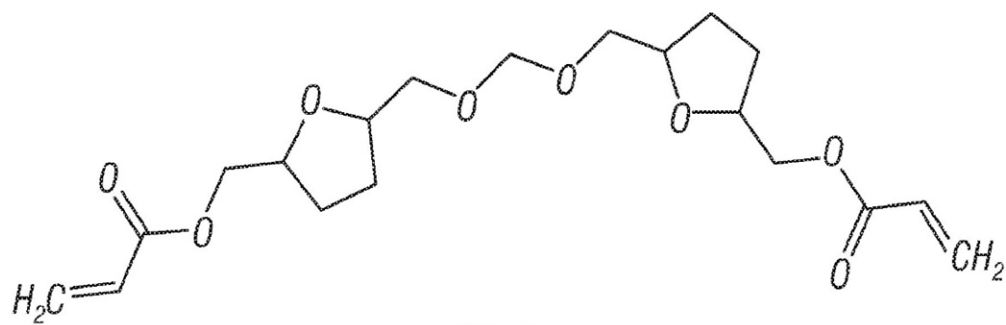
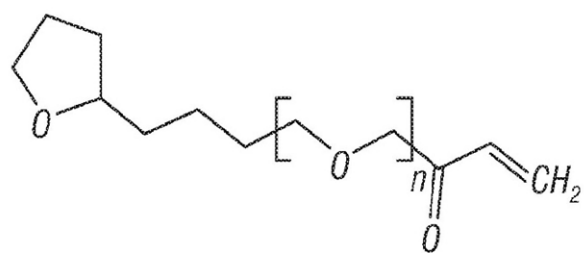
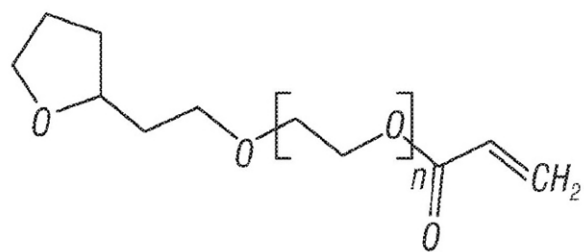


FIG. 2



Ejemplo de poliéter



Ejemplo de polietilenglicol

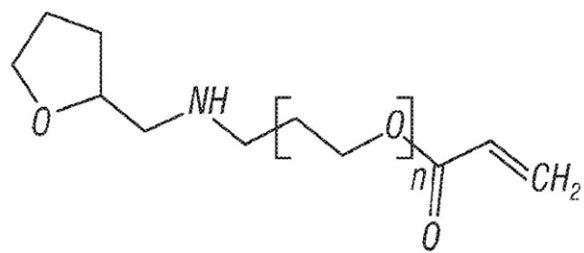


FIG. 3

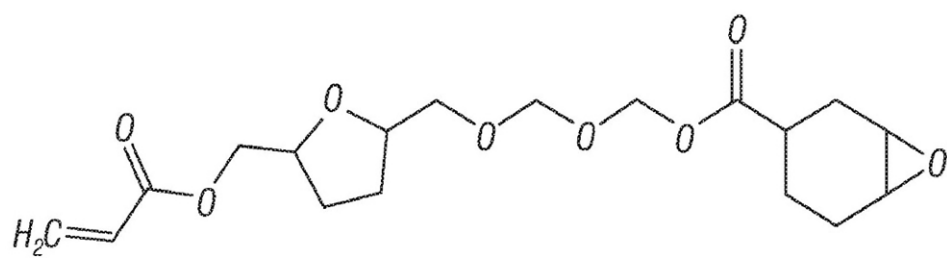


FIG. 4

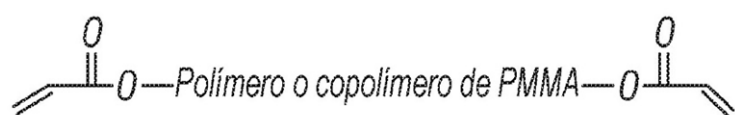
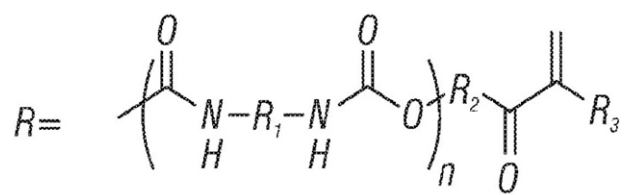
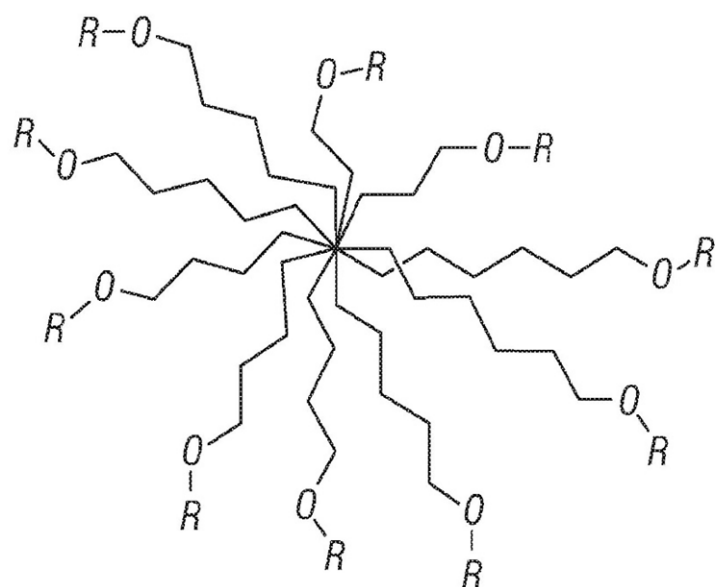


FIG. 5



$$n=1-10$$

FIG. 6

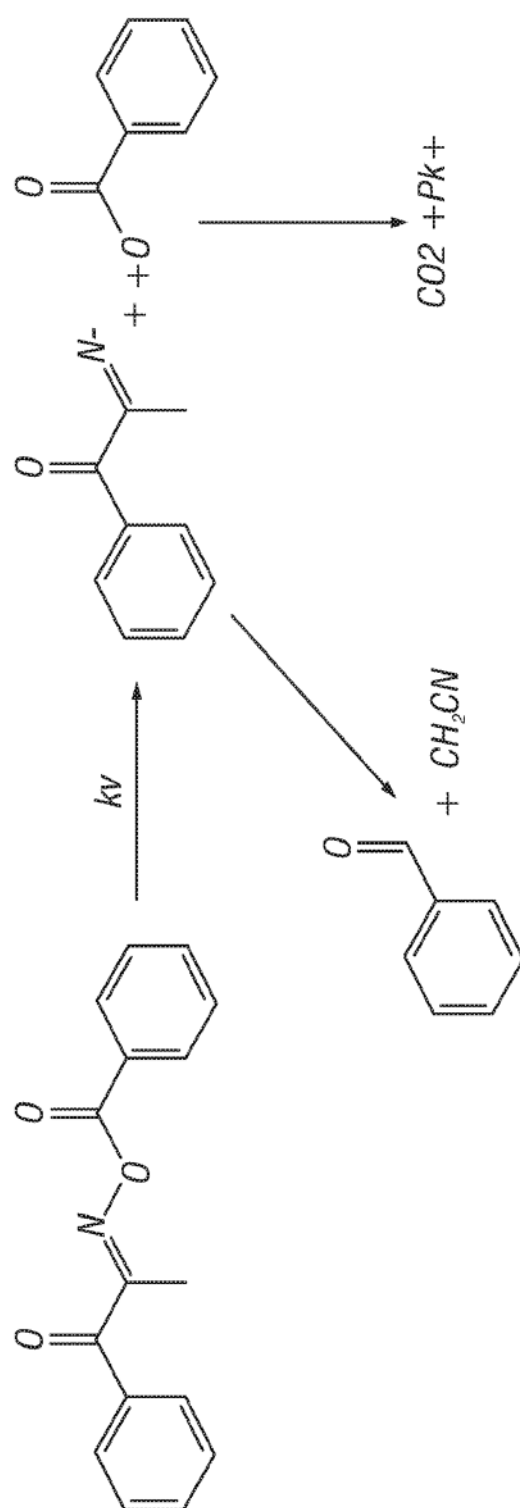


FIG. 7