



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 352 051**

51 Int. Cl.:
C09D 11/10 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07119181 .1**
96 Fecha de presentación : **24.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2053103**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.04.2009**

54

Título: **Líquidos y tintas curables para aplicaciones en juguetes y de envasado de alimentos.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.02.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.02.2011

73

Titular/es: **AGFA GRAPHICS N.V.**
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

72

Inventor/es: **Claes, Roland y**
Loccufier, Johan

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 352 051 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).

LÍQUIDOS Y TINTAS CURABLES PARA APLICACIONES EN JUGUETES Y DE ENVASADO DE ALIMENTOS

DESCRIPCIÓN

5 Campo Técnico

La presente invención se refiere a tintas curables, más particularmente a tintas de inyección curables y a su uso en métodos de impresión por chorro de tinta, para aplicaciones en juguetes y de envasado de alimentos.

Técnica Antecedente

10 En la impresión por chorro de tinta, pequeñas gotas de tinta fluidas se proyectan directamente sobre una superficie receptora de tinta, sin contacto físico entre el dispositivo de impresión y el receptor de tinta. El dispositivo de impresión almacena los datos de impresión electrónicamente y controla un mecanismo para eyectar gotas a modo de imágenes. La impresión se consigue
15 moviendo un cabezal de impresión a través del receptor de tinta o viceversa, o ambos.

Cuando se eyecta la tinta de chorro sobre un receptor de tinta, la tinta típicamente incluye un vehículo líquido y uno o más sólidos, tales como colorantes, pigmentos y polímeros. Las composiciones de tinta pueden dividirse
20 a grandes rasgos en:

- basadas en agua, el mecanismo de secado implica absorción, penetración y evaporación;
- basadas en disolvente, el secado implica principalmente evaporación;
- basadas en aceite, el secado implica absorción y penetración;
- 25 • de fusión en caliente o con cambio de fase, en las que la tinta es líquida a la temperatura de eyección, pero sólida a temperatura ambiente, y en las que el secado se sustituye por solidificación; y
- curables por UV, en las que el secado se sustituye por polimerización.

Debe quedar claro que los tres primeros tipos de composiciones de tinta
30 son más adecuados para un receptor de tinta absorbente, mientras que las tintas de fusión en caliente y las tintas curables por UV pueden imprimirse también sobre receptores de tinta no absorbentes. Debido a los requisitos térmicos impuestos por las tintas de fusión en caliente sobre los sustratos, especialmente las tintas curables por radiación han ganado el interés de la
35 industria en las aplicaciones de impresión por chorro de tinta.

Los residuos que pueden migrar en las capas curadas de tinta de chorro en juguetes o en envasado de alimentos, pueden presentar un riesgo sanitario y, en consecuencia, deben mantenerse en un mínimo absoluto. En general, las tintas curables por UV contienen colorantes, monómeros, fotoiniciadores y sinergistas de polimerización. Las medidas conocidas para reducir los extraíbles del sistema de fotoiniciación de las capas de tinta curadas incluyen el uso de fotoiniciadores poliméricos o copolimerizables y sinergistas, en lugar de los compuestos de bajo peso molecular habituales.

Por ejemplo, el documento US 2006014848 (AGFA) describe tintas de chorro curables por radiación, que comprenden un co-iniciador polimérico que comprende un núcleo de polímero dendrítico con al menos un grupo funcional co-iniciador como grupo final. Las aminas alifáticas y aminas aromáticas se incluyen como grupos funcionales de co-iniciación. La arquitectura de polímero dendrítico permite obtener un bajo contenido de extraíbles y, al mismo tiempo, minimizar el aumento de viscosidad de la tinta.

Los colorantes usados en las tintas de chorro pueden ser tintes, aunque generalmente son pigmentos de color que junto con un dispersante polimérico fijado a la superficie del pigmento normalmente son muy difíciles de extraer. El problema remanente para los extraíbles incluye los monómeros. El uso de oligómeros polimerizables o polímeros reticulables, en lugar de monómeros de bajo peso molecular, sólo es posible hasta una cierta cantidad en la tinta, debido a las limitaciones de la impresión por chorro de tinta, que requiere que las tintas posean una baja viscosidad a la temperatura de eyección.

En general, las tintas de chorro curables se curan por radiación. El curado térmico y el curado por haz de electrones de las tintas de chorro son alternativas para el curado por radiación más preferido, más particularmente curado por radiación UV. El mecanismo de polimerización normalmente es polimerización por radicales libres o polimerización catiónica. Hay una creencia generalizada de que las tintas de chorro catiónicas serían más adecuadas para aplicaciones de envasado de alimentos. Las tintas de chorro catiónicas tienden a polimerizar más lentamente que las tintas de chorro polimerizables por radicales libres, pero en una mayor extensión. Esto significa que las tintas de chorro por radicales libres polimerizan mucho más rápido, pero la capa de imagen curada contiene más extraíbles, es decir, monómeros no reaccionados.

El documento US 6803112 (SUN CHEMICAL) describe un método para

producir una película de envasado de bajo contenido de extraíbles, a partir de una composición acuosa curable por radiación actínica, que contiene un compuesto soluble en agua que tiene, al menos, un grupo polimerizable por radiación, α,β -etilénicamente insaturado, y agua como componentes esenciales, realizado mediante la aplicación de la composición acuosa a una superficie que después se irradia en una sola etapa con radiación actínica en presencia del agua, formando de esta manera una película curada en la que menos de 50 ppb del compuesto soluble en agua, o sus componentes residuales, pueden extraerse mediante un simulante alimentario.

La volatilidad de algunos de estos monómeros en las tintas de chorro curables contribuye también a olores desagradables desde la materia impresa. Para aplicaciones de impresión no alimentarias, estos olores desagradables se han camuflado por adición de desodorantes. Por ejemplo, el documento US 2005287476 (KONICA MINOLTA) describe composiciones fotocurables que comprenden un compuesto fotopolimerizable, un fotoiniciador y un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un desodorante, un perfume y un antioxidante. También el documento EP 1721943 A (FUJI) describe el uso de fragancias en una tinta curable.

El documento US2003/199655 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) describe una composición diluyente reactiva que comprende un acrilato de vinil éter (VEEA) y un compuesto polimerizable que contiene el grupo hidroxilo y/o divinil éter.

El documento WO2006/08599 A (HEXION) describe tintas de chorro curables por radiación que comprenden una composición curable por radiación que comprende aproximadamente del 0,1 a aproximadamente el 15% en peso de un monómero monofuncional etilénicamente insaturado, de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 80% en peso de un monómero difuncional etilénicamente insaturado, del 0 a aproximadamente el 15% en peso de un monómero polifuncional etilénicamente insaturado y del 0 a aproximadamente el 15% en peso de un oligómero de uretano etilénicamente insaturado; una dispersión de pigmento y un iniciador de polimerización.

Por lo tanto, sería deseable tener tintas de chorro curables que combinen lo mejor de ambas opciones, es decir, una alta velocidad de curado de las tintas de chorro por radicales libres y el curado completo de las tintas de chorro curables catiónicas. Adicionalmente, continúa existiendo una necesidad

de tintas de chorro curables por radiación que no provoquen un mal olor, sin añadir desodorantes o perfumes.

Descripción de la Invención

Objetos de la Invención

5 Un objeto de la invención es proporcionar tintas de chorro que presenten un curado completo mejorado y alta velocidad de curado, haciéndolas más adecuadas para aplicaciones de envasados de alimentos.

Otro objeto de la invención es proporcionar tintas de chorro que presenten una buena estabilidad.

10 Otro objeto de la invención es proporcionar una materia impresa que no presente o apenas presente olores desagradables, sin usar desodorantes para enmascarar el olor desagradable.

Estos y otros objetos de la invención resultarán evidentes a partir de la descripción posterior en este documento.

15 Sumario de la invención

Se encontró que las tintas de chorro presentaban un curado completo mejorado y alta velocidad de curado, así como adhesión mejorada y una reducción de olores desagradables usando una composición específica que comprende una cantidad suficiente de monómeros específicos. Se encontraron
20 cantidades muy bajas de extraíbles después del curado completo, lo que abría la perspectiva para las aplicaciones de tinta de chorro curable por radiación para alimentos y juguetes.

Los objetos de la invención se han conseguido con un líquido curable por radicales libres como se define mediante la reivindicación 1.

25 Los objetos de la invención se han conseguido también con un método de impresión por chorro de tinta como se define mediante la reivindicación 13.

Otras ventajas y realizaciones de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción.

Definiciones

30 El término "tinte" como se usa en la descripción de la presente invención, significa un colorante que tiene una solubilidad de 10 mg/l o mayor en el medio en el que se aplica y en las condiciones ambientales pertinentes.

El término "pigmento" se define en DIN 55943, y se incorpora en este documento por referencia, como un colorante que es prácticamente insoluble
35 en el medio de aplicación en las condiciones ambientales pertinentes, que de

esta manera tiene una solubilidad de menos de 10 mg/l en el mismo.

El término "I.C." se usa para describir en la presente solicitud una abreviatura de índice de color.

El término "alquilo" significa todas las posibles variantes para cada
5 número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir para tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo; para cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y terc-butilo; para cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metil-butilo etc.

Los términos "% en peso", "porcentaje p" y "porcentaje en peso" tienen
10 todos el mismo significado.

La expresión "radiación actínica", como se usa en la descripción de la presente invención, significa radiación electromagnética capaz de iniciar reacciones fotoquímicas.

La expresión "radiación ultravioleta", como se usa en la descripción de la
15 presente invención, significa radiación electromagnética en el intervalo de longitud de onda de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 nanómetros.

Líquidos y tintas curables

El líquido curable de acuerdo con la presente invención es
20 preferiblemente una tinta de chorro líquida curable, más preferiblemente una tinta de chorro líquida curable por radiación y aún más preferiblemente una tinta de chorro líquida curable por radiación UV.

El líquido curable preferiblemente comprende al menos un fotoiniciador.

El líquido curable es preferiblemente parte de un conjunto de tinta de
25 chorro en el que al menos una, más preferiblemente todas las tintas, tienen una composición curable de acuerdo con la presente invención.

El líquido curable puede contener uno o más pigmentos de color como colorante, y en este momento una persona experta en la materia se refiere al mismo como tinta curable en lugar de líquido curable.

30 Un conjunto de tinta de chorro curables preferiblemente comprende, al menos, una tinta de chorro curable amarilla (Y), al menos una tinta de chorro curable cian (C) y al menos una tinta de chorro curable magenta (M) y preferiblemente también al menos una tinta de chorro curable negra (K). El conjunto de tinta de chorro CMYK puede ampliarse también con tintas extra,
35 tales como rojo, verde, azul y/o naranja para ampliar adicionalmente la gama

de color de la imagen. El conjunto de tinta CMYK puede ampliarse también mediante la combinación de tintas de alta densidad y de baja densidad, tanto de tintas de color y/o tintas negras para mejorar la calidad de la imagen, disminuyendo la granulación.

5 En una realización preferida, el conjunto de tinta de chorro curable por radiación es un conjunto de tinta de chorro de pigmentos curables por UV.

 El líquido o tinta curable puede contener también al menos un inhibidor.

 El líquido o tinta curable puede contener también al menos un tensioactivo.

10 El líquido o tinta curable es más preferiblemente un líquido o tinta de chorro no acuoso. La expresión "no acuoso" se refiere a un vehículo líquido que puede no contener agua. Sin embargo, en ocasiones una pequeña cantidad, generalmente menor del 5% en peso del agua basada en el peso total de la tinta, puede estar presente. Esta agua no se añade intencionadamente, pero
15 llega a la formulación a través de otros componentes como una contaminación, tal como por ejemplo disolventes orgánicos polares. Las cantidades de agua mayores del 5% en peso tienden a hacer a las tintas de chorro no acuosas inestables, preferiblemente el contenido de agua es menor del 1% en peso basado en el peso total del medio de dispersión y, más preferiblemente, no hay
20 nada de agua presente.

 El líquido o tinta curable preferiblemente no contiene un componente evaporable, tal como un disolvente orgánico. Aunque en ocasiones puede ser ventajoso incorporar una pequeña cantidad de un disolvente orgánico para mejorar la adhesión a la superficie de un sustrato después del curado por UV.

25 En este caso, el disolvente añadido puede ser cualquier cantidad en el intervalo que no provoque problemas de resistencia al disolvente y VOC, y preferiblemente del 0,1-10,0% en peso y particularmente preferiblemente del 0,1-5,0% en peso, cada uno basado en el peso total de la tinta curable.

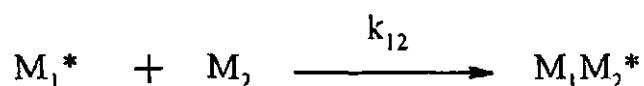
 La tinta curable pigmentada preferiblemente contiene un dispersante, más preferiblemente un dispersante polimérico, para dispersar el pigmento. La
30 tinta curable pigmentada puede contener un sinergista de dispersión para mejorar la calidad de la dispersión de la tinta. Preferiblemente, al menos la tinta magenta contiene un sinergista de dispersión. Puede usarse una mezcla de sinergistas de dispersión para mejorar adicionalmente la estabilidad de la
35 dispersión.

La viscosidad de la tinta es preferiblemente menor de 100 mPa.s a 30°C y a una velocidad de cizalla de 100 s⁻¹. La viscosidad de la tinta de inyección es preferiblemente menor de 30 mPa.s, más preferiblemente menor de 15 mPa.s y más preferiblemente entre 2 y 10 mPa.s, a una velocidad de cizalla de 100 s⁻¹ y una temperatura de chorro entre 10 y 70°C.

Los compuestos polimerizables usados en la tinta curable, especialmente para aplicaciones de envasado de alimentos, son preferiblemente compuestos purificados que no tienen o casi no tienen impurezas, más particularmente que no tienen impurezas tóxicas o carcinógenas. Las impurezas normalmente son compuestos derivados obtenidos durante la síntesis del compuesto polimerizable. En ocasiones, sin embargo, algunos compuestos pueden añadirse deliberadamente a los compuestos polimerizables puros en cantidades no dañinas, por ejemplo inhibidores o estabilizadores de polimerización.

15 Compuestos polimerizables A

El parámetro de copolimerización, denominado también frecuentemente la proporción de reactividad, lo conocen bien los expertos en la materia en la química de polímeros para describir la distribución de monómeros en un copolímero. Teniendo en cuenta una mezcla de monómeros de dos componentes M₁ y M₂ y las cuatro reacciones diferentes que pueden tener lugar en el extremo de la cadena reactiva que termina en el monómero (M*) con sus constantes de velocidad de reacción k:



25 y con los parámetros de copolimerización definidos como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

la ecuación del copolímero se da como:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] ([M_1] + r_2 [M_2])}$$

con la concentración de los componentes dada entre corchetes. La ecuación da la composición de polímero en cualquier instante durante la polimerización.

A partir de esta ecuación pueden obtenerse varios casos límite:

- $r_1 \gg 1$ y $r_2 \gg 1$

Si ambos parámetros de copolimerización son muy altos, los dos monómeros no tienen inclinación a reaccionar entre sí, excepto consigo mismos, conduciendo a una mezcla de dos homopolímeros;

- $r_1 > 1$ y $r_2 > 1$

Si ambos parámetros de copolimerización son mayores que 1, la homopolimerización del componente M_1 se ve favorecida, pero en el caso de una polimerización cruzada con M_2 , el extremo de la cadena continuará tal cual, dando lugar a copolímeros de tipo bloque;

- $r_1 \approx 1$ y $r_2 \approx 1$

Si ambos parámetros de copolimerización son aproximadamente 1, el monómero M_1 reaccionará igual de rápido con un monómero M_1 o un monómero M_2 , y se obtiene como resultado un copolímero aleatorio;

- $r_1 \approx 0$ y $r_2 \approx 0$

Si ambos parámetros de copolimerización se aproximan a 0, cada monómero prefiere reaccionar con el otro monómero. Esto da como resultado un polímero alterno; y

- $r_1 \gg r_2$

En la etapa inicial de copolimerización el monómero M_1 se incorpora más rápido y el copolímero es rico en monómero M_1 . Cuando este monómero se agota, se añaden más segmentos del monómero M_2 . Esto se denomina dispersión de la composición.

Los parámetros de copolimerización r_1 y r_2 para pares de monómeros M_1 y M_2 se han descrito en muchos artículos científicos. Una persona experta es consciente de que estos datos están sometidos a las condiciones de

copolimerización. Por ejemplo, los datos en la Tabla 1 son para la copolimerización de radicales libres en condiciones normales y los valores serían muy diferentes para la copolimerización iónica. Por ejemplo, para la copolimerización de estireno y metacrilato de metilo con iniciación catiónica, se encontró que r_1 era de 10,5 y se encontró que era r_2 de 0,1. Y si se usara iniciación aniónica, se encontró que r_1 era de 0,12 y se encontró que r_2 era de 6,4.

Tabla 1

M_1	r_1	M_2	r_2
Estireno	0,80	Isopreno	1,68
Estireno	0,52	Metacrilato de metilo	0,46
Estireno	55	Acetato de vinilo	0,01
Estireno	0,04	Acrilonitrilo	0,40
Estireno	0,04	Anhídrido maleico	0,02

Los métodos para la determinación de los parámetros de polimerización los conoce bien también el experto en la materia, y se analizan con más detalle en el siguiente párrafo, respecto al Método de Kelen-Tudos.

Usando diferentes métodos para la determinación de los parámetros de copolimerización, se han presentado diferentes valores en la bibliografía para los dos mismos monómeros. Por lo tanto, los valores presentados en John Wiley, POLYMER HANDBOOK. 4ª edición. Editado por BRANDRUP J., et al. NEW YORK: WILEY_INTERSCIENCE, 1999. ISBN 0471166286. pág. 11/182-11/308, se tomaron como valores de referencia para los parámetros de copolimerización, siempre y cuando estuvieran documentados. Si para una combinación específica de monómeros, se presentara más de un valor, los valores se promediaron como una estimación de los parámetros de copolimerización.

En contraste con el uso de parámetros de copolimerización de dos monómeros para diseñar copolímeros, los parámetros de copolimerización se usan en la presente invención sobre un solo compuesto polimerizable A que tiene al menos dos grupos funcionales polimerizables, etilénicamente insaturados, diferentes.

El líquido curable por radicales libres para impresión por chorro de tinta de materiales para envasado de alimentos de acuerdo con la presente

invención no comprende iniciador o uno o más fotoiniciadores seleccionados entre el grupo que consiste en iniciadores no poliméricos di- o multifuncionales, iniciadores oligoméricos, iniciadores poliméricos e iniciadores polimerizables;

5 en el que la composición polimerizable de dicho líquido consiste básicamente en:

a) 25-100% en peso de uno o más compuestos polimerizables A que tienen al menos un grupo acrilato G1 y al menos un segundo grupo funcional polimerizable, etilénicamente insaturado, G2 diferente del grupo G1;

10 b) 0-55% de uno o más compuestos polimerizables B seleccionados entre el grupo que consiste en acrilatos monofuncionales y acrilatos difuncionales; y

c) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables C seleccionados entre el grupo que consiste en acrilatos trifuncionales, acrilatos tetrafuncionales, acrilatos pentafuncionales y acrilatos hexafuncionales, con la
15 condición de que si el porcentaje en peso total del componente B es > 24% p, entonces el porcentaje en peso de los compuestos C es > del 1% p;

y en el que todos los porcentajes en peso de A, B y C están basados en el peso total de la composición polimerizable; con la condición de que al menos
20 un compuesto polimerizable C esté presente en la composición polimerizable en el líquido curable por radicales libres que no contiene iniciador; y en el que el compuesto polimerizable A tiene una proporción de copolimerización de

$$0,002 < r_2/r_1 < 0,200$$

representando r_1 y r_2 los parámetros de copolimerización de metil-G1 y metil-G2, respectivamente, determinados de acuerdo con el método de Kelen-Tudos,
25 si la combinación de G1 y G2 no se presenta en la Tabla 2:

Tabla 2

Grupo G1	Grupo G2	r_1	r_2
acrilato	aliléter	11,0	0,04
acrilato	aliléster	11,0	0,04
acrilato	alilcarbonato	10,2	0,04
acrilato	viniléter	3,6	0,02
acrilato	viniléster	3,5	0,02
acrilato	vinilcarbonato	3,5	0,02
acrilato	fumarato	1,9	0,09

Grupo G1	Grupo G2	r_1	r_2
acrilato	maleato	1,9	0,09

En una realización preferida, la proporción de r_2 a r_1 es menor de 0,150, más preferiblemente menor de 0,100.

En una realización preferida, el uno o más iniciadores son iniciadores polimerizables, que por ejemplo poseen uno o más grupos acrilato. En el último caso, el iniciador fotopolimerizable debe considerarse como un compuesto polimerizable B del líquido curable por radicales libres de acuerdo con la presente invención. En consecuencia, el porcentaje en peso del uno o más compuestos polimerizables A debe ser menor de 100. Esto también es verdad para otros tipos de compuestos, por ejemplo tensioactivos polimerizables, inhibidores polimerizables y co-iniciadores polimerizables. En este caso, el contenido de compuesto A del líquido o tinta curable de acuerdo con la presente invención preferiblemente es menor del 99% p, más preferiblemente menor del 98% p y aún más preferiblemente menor del 95% p, todos basados en el peso total de la composición polimerizable.

El líquido o tinta curable de acuerdo con la presente invención incluye una composición polimerizable que consiste básicamente en uno o más compuestos polimerizables A y, opcionalmente, uno o más compuestos polimerizables B y/o compuestos polimerizables C. La expresión “que consiste básicamente en” en la presente invención significa que otros compuestos polimerizables diferentes de los compuestos A, B y C pueden usarse siempre y cuando no conduzcan a grandes cantidades de extraíbles desde la capa curada. Por ejemplo, un compuesto polimerizable que tiene dos grupos viniléter pero sin un grupo acrilato puede añadirse a la composición polimerizable del líquido o tinta curable sólo en pequeñas cantidades, sin provocar grandes cantidades de extraíbles. Las cantidades del 25% p o mayores de un compuesto de diviniléter basado en el peso total de la composición polimerizable no da como resultado líquidos o tintas curables adecuadas para impresión por chorro de tinta en juguetes o para aplicaciones de envasado de alimentos. La cantidad de compuestos polimerizables diferentes de los compuestos polimerizables A, B y C preferiblemente debería ser menor del 5% p y más preferiblemente menor del 2% p, basado en el peso total de la composición polimerizable. Aún más preferiblemente, no hay otros compuestos

polimerizables distintos de los compuestos polimerizables A, B y C presentes en el líquido o tinta curable, es decir, el líquido o tinta polimerizable consiste en uno o más compuestos polimerizables A y opcionalmente uno o más compuestos polimerizables B y/o compuestos polimerizables C. Debe observarse también que al menos un grupo acrilato está presente en los compuestos polimerizables A, B y C. La sustitución del grupo acrilato por un grupo metacrilato no da como resultado líquidos o tintas curables, adecuadas para impresión por chorro de tinta en juguetes o aplicaciones de envasado de alimentos.

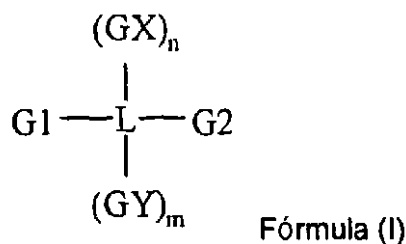
El líquido y las tintas curables por radicales libres de acuerdo con la presente invención preferiblemente incluyen una composición polimerizable que comprende del 60 al 90% p de uno o más compuestos polimerizables A y del 10 al 40% p de uno o más compuestos polimerizables C, ambos basados en el peso total de la composición polimerizable.

La velocidad y completitud de una polimerización puede verse influida por el tipo y concentración de monómeros monofuncionales y polifuncionales en la tinta. Los monómeros monofuncionales sólo tienen un grupo funcional polimerizable que toma parte en el proceso de polimerización y normalmente también presentan una menor viscosidad, con lo que la polimerización puede continuar durante un tiempo mayor que con los monómeros polifuncionales, aunque al final da como resultado una cierta cantidad de monómeros no reaccionados atrapados en la capa polimerizada. Generalmente, los monómeros polifuncionales tienen mayor probabilidad de tomar parte en la polimerización, debido a que tienen dos o más grupos funcionales polimerizables. Sin embargo, debido a que pueden reaccionar más rápida y frecuentemente, la vitrificación de la capa ocurre más rápido, conduciendo a monómeros polifuncionales no reaccionados que quedan atrapados en la red polimerizada. Estos monómeros atrapados contribuyen significativamente a los extraíbles, lo que limita las posibilidades de impresión por chorro de tinta en aplicaciones para juguetes y envasado de alimentos.

En la presente invención, los principios de determinación de parámetros de copolimerización en reacciones de copolimerización se aplican a un compuesto polimerizable A que tiene al menos un grupo acrilato G1 y al menos un segundo grupo funcional G2 polimerizable y etilénicamente insaturado, diferente del grupo G1. El método para determinar los parámetros de

copolimerización para el compuesto A usan dos modelos de compuestos metil-G1, es decir acrilato de metilo y metil-G2, aunque esto se explica más adelante.

El compuesto polimerizable A está representado preferiblemente por la Fórmula (I):



5

en la que

G1 representa un grupo acrilato;

G2 representa un grupo funcional polimerizable, etilénicamente insaturado, diferente del grupo G1;

10 GX y GY se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en G1 y G2;

n y m se seleccionan independientemente entre números enteros que tienen un valor de 0 ó 1, y

15 L representa un grupo de enlace (n+m+2)-valente, que comprende al menos un átomo de carbono. Por ejemplo si n=1 y m=0, entonces el grupo de enlace (n+m+2)-valente representa un grupo de enlace trivalente que comprende al menos un átomo de carbono. En una realización preferida, los números enteros n y m tienen ambos un valor igual a 0.

20 En una realización preferida, el grupo de enlace es una cadena alifática que preferiblemente comprende de 1 a 6 átomos de carbono.

En otra realización preferida, el grupo de enlace comprende una o más unidades óxido de etileno y/o una o más unidades óxido de propileno.

25 Puede usarse un solo compuesto polimerizable A en la tinta o puede usarse una mezcla de diferentes compuestos polimerizables A, siempre y cuando la cantidad total de los diferentes compuestos polimerizables A, expresada como % en peso, permanezca dentro del intervalo definido para el uno o más compuestos polimerizables A.

30 En una realización preferida, el compuesto polimerizable A tiene uno o más segundos grupos funcionales polimerizables G2 seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alil éter, un grupo alil éster, un grupo alil carbonato, un grupo vinil éster, un grupo vinil éter, un

grupo vinil carbonato, un grupo fumarato y un grupo maleato.

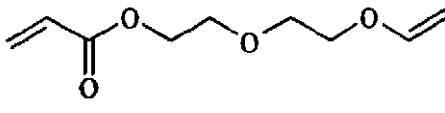
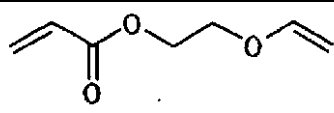
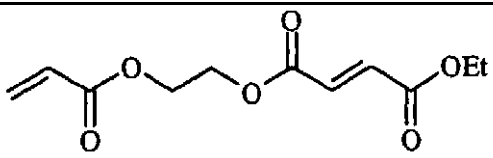
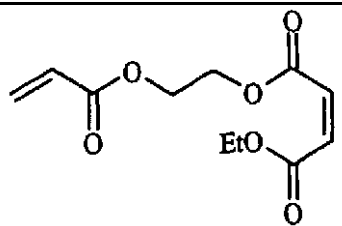
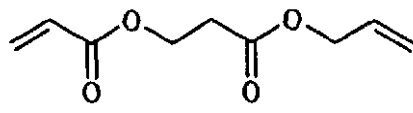
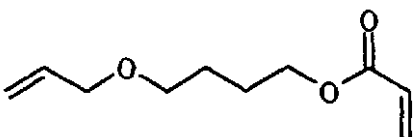
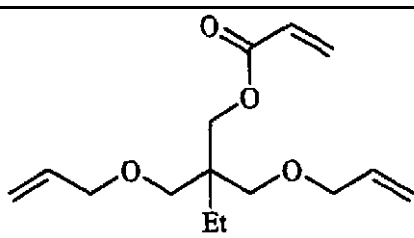
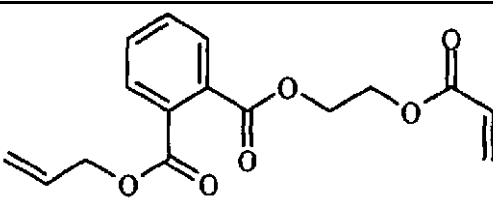
En otra realización preferida, el compuesto polimerizable A tiene uno o más segundos grupos funcionales polimerizables G2 seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alil éter, un grupo alil éster, un grupo alil carbonato, un grupo vinil éster, un grupo vinil carbonato, un grupo fumarato y un grupo maleato.

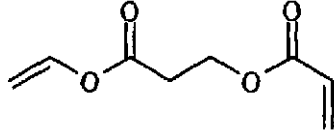
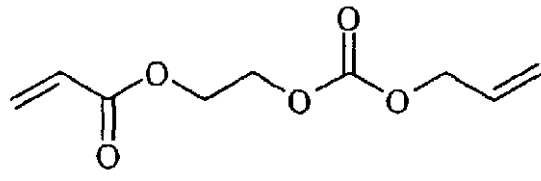
En una realización muy preferida, el grupo funcional polimerizable G2 es un grupo vinil éter, más preferiblemente, el compuesto polimerizable A es acrilato de 2-(viniletoxi)etilo.

Los compuestos polimerizables típicos adecuados para cada líquido y tinta curables de acuerdo con la presente invención se muestran en la Tabla 3, sin limitarse a los mismos.

Tabla 3

PC-1	
PC-2	
PC-3	
PC-4	
PC-5	
PC-6	

PC-7	
PC-8	
PC-9	
PC-10	
PC-11	
PC-12	
PC-13	
PC-14	

PC-15	
PC-16	

El compuesto polimerizable A preferiblemente tiene un peso molecular menor de 800 Dalton, más preferiblemente menor de 500 Dalton y aún más preferiblemente menor de 400 Dalton.

- 5 El compuesto polimerizable A puede usarse ventajosamente para reducir los extraíbles de una capa de formación de imágenes.

El compuesto polimerizable A puede usarse también, ventajosamente, para reducir olores desagradables de la materia impresa.

Método de Kelen-Tudos

- 10 El modelo para la copolimerización de dos monómeros M_1 y M_2 tiene en cuenta las cuatro reacciones elementales



donde M_1^* representa un polímero de propagación que tiene M_1 como último monómero y M_2^* representa un polímero de propagación que tiene M_2 como

último monómero.

Se omiten factores tales como el efecto del penúltimo y reacciones de transferencia potencial, para poder manipular el modelo y evitar una matemática complicada. En este modelo, se supone que hay una
5 concentración en estado estacionario de dos radicales de propagación diferentes, lo que significa que:

$$k_{21} [M_2^{\bullet}] [M_1] = k_{12} [M_1^{\bullet}] [M_2]$$

Ecuación (1)

El consumo de los dos monómeros como función del tiempo se da mediante las ecuaciones (2) y (3).

$$- \frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1^{\bullet}] [M_1] + k_{21} [M_2^{\bullet}] [M_1]$$

Ecuación (2)

$$- \frac{d[M_2]}{dt} = k_{22} [M_2^{\bullet}] [M_2] + k_{12} [M_1^{\bullet}] [M_2]$$

Ecuación (3).

10

Los parámetros de copolimerización o las proporciones de reactividad de copolimerización se definen de la siguiente manera:

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \qquad r_2 = k_{22}/k_{21}$$

Combinar las ecuaciones (1), (2) y (3) e integrar la definición de los
15 parámetros de copolimerización conduce a la ecuación de copolimerización (4):

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{(r_1 [M_1] + [M_2])}{([M_1] + r_2 [M_2])}$$

Ecuación (4)

Se ha hecho mucho esfuerzo en la búsqueda de un método lineal para determinar las proporciones de reactividad de copolimerización, como analizan Kelen y Tudos en J. Macromol. Sci.-Chem., A9(1), 1 - 27 (1975).

20

Para una conversión limitada, $d[M_1]/d[M_2]$ puede considerarse como la proporción de concentración de los monómeros en el copolímero. Cuando se

define x como $[M_1]/[M_2]$ e y como $d[M_1]/d[M_2]$, la ecuación (4) puede transferirse a la ecuación (5):

$$y = x \frac{1 + r_1 x}{r_2 + x}$$

Ecuación (5)

La ecuación (5) puede linealizarse para conducir a la ecuación de Fineman-Ross (6) o (7),

$$G = r_1 F - r_2$$

Ecuación (6)

$$\frac{G}{F} = -r_2 \frac{1}{F} + r_1$$

Ecuación (7)

donde

$$G = \frac{x(y-1)}{y} \quad \text{y} \quad F = x^2/y$$

10 La representación gráfica de la ecuación (6) da r_1 como la pendiente y r_2 como el corte, mientras que la representación de la ecuación (7) conduce a r_2 como la pendiente y r_1 como el corte. Sin embargo, la ecuación de Fineman-Ross clásica no da lugar a proporciones de reactividad de copolimerización muy precisas por diferentes razones, como analizan Kelen y Tudos (J. Macromol. Sci.-Chem., A9(1), 1 - 27 (1975)).

15 Kelen y Tudos proponen una linealización diferente de la siguiente manera:

$$\frac{G}{\alpha + F} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \frac{F}{\alpha + F} - \frac{r_2}{\alpha}$$

Ecuación (8)

introduciendo:

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F}$$

y

$$\xi = \frac{F}{\alpha + F}$$

5 la ecuación (8) puede escribirse como la ecuación (9) o (10).

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha}$$

ecuación (9)

$$\eta = r_1 \xi + \left(-\frac{r_2}{\alpha} (1 - \xi) \right)$$

ecuación (10)

donde α denota una constante arbitraria ($\alpha > 0$). La elección más factible de α se tratará posteriormente.

10 La variable ξ sólo puede tener un valor positivo en el intervalo (0, 1). De esta manera, representando los valores de η , calculados a partir de los datos experimentales en función de ξ , se obtiene una línea recta, que al extrapolarla para $\xi = 0$ da $-r_2/\alpha$ y al extrapolar ξ a 1 da r_1 (ambos como cortes).

Como una opción más óptima el valor para α se define como

$$\alpha = \sqrt{F_m F_M}$$

15 donde los valores F se calculan a partir de los datos experimentales y F_m representa el valor más bajo y F_M representa el valor más alto.

20 Aplicando este método se obtienen proporciones de reactividad de copolimerización más fiables (parámetros de copolimerización), en comparación con la ecuación de Fineman-Ross clásica y linealizaciones similares de la ecuación de copolimerización (4).

Otros compuestos polimerizables

El compuesto polimerizable A puede combinarse en la tinta con otros monómeros u oligómeros que tienen al menos un grupo acrilato.

5 También puede usarse una combinación de otros monómeros y/u oligómeros. Los monómeros y/u oligómeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad y puede usarse una mezcla que incluye combinaciones de mono-, di-, tri- y monómeros de mayor funcionalidad y/u oligómeros. La viscosidad de la tinta curable puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y/u oligómeros.

10 Puede emplearse cualquier compuesto polimerizable conocido habitualmente en la técnica e incluye monómeros de acrilato monofuncionales y/o polifuncionales y oligómeros.

Los acrilatos monofuncionales adecuados incluyen acrilato de caprolactona, acrilato de trimetilolpropano formal cíclilco, acrilato de nonil fenol
15 etoxilado, acrilato de isodecilo, acrilato de isooctilo, acrilato de octildecilo, fenol acrilato alcoxilado, acrilato de tridecilo, acrilato de isoamilo, acrilato de estearilo, acrilato de laurilo, acrilato de octilo, acrilato de decilo, acrilato de isoamilstilo, acrilato de isostearilo, acrilato de 2-etilhexil-diglicol, acrilato de 2-hidroxi-
20 butilo, ácido 2-acriloiloxietilhexahidroftálico, acrilato de butoxietilo, acrilato de etoxidietilenglicol, acrilato de metoxidietilenglicol, acrilato de metoxipolietilenglicol, acrilato de metoxipropilenglicol, acrilato de fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de isobornilo, acrilato de 2-hidroxi-
25 etilo, acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, ácido 2-acriloiloxietilsuccínico, ácido 2-acriloiloxietilftálico, ácido 2-acriloiloxietil-2-hidroxi-
etil-ftálico, acrilato flexible modificado con lactona y acrilato de t-butilciclohexilo.

Los acrilatos difuncionales adecuados incluyen diacrilato de ciclohexanona dimetanol alcoxilado, diacrilato de hexano-diol alcoxilado, diacrilato de dioxano glicol, diacrilato de dioxano glicol, diacrilato de
30 ciclohexanona dimetanol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de neopentil glicol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de neopentil glicol, diacrilato
35 de dimetiloltricyclodecano, diacrilato de aducto de bisfenol A-EO (óxido de

etileno), diacrilato de aducto de bisfenol A-PO (óxido de propileno), diacrilato e hidroxipivalato neopentil glicol, diacrilato de neopentil glicol propoxilado, diacrilato de dimetiloltriciclodecano alcoxilado y diacrilato de politetrametilenglicol.

5 Los acrilatos trifuncionales adecuados incluyen triacrilato de glicerina propoxilado, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano modificado con EO, triacrilato de tri (propilenglicol), triacrilato de trimetilolpropano modificado con caprolactona y triacrilato de pentaeritritol.

10 Los acrilatos de mayor funcionalidad adecuados incluyen tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritoletoxi, hexaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, triacrilato de glicerpropoxi, hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactama, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol
15 etoxilado, acrilatos de glicol metoxilado y ésteres de acrilato.

Los oligómeros polimerizables que pueden usarse, incluyen acrilatos de epoxi, acrilatos de uretano alifático, acrilatos de uretano aromático, acrilatos de poliéster y oligómeros acrílicos de cadena lineal.

Iniciadores

20 La tinta curable de acuerdo con la presente invención preferiblemente contiene un fotoiniciador o un sistema fotoiniciador tal como, por ejemplo, uno o más fotoiniciadores y uno o más co-iniciadores. El fotoiniciador o sistema fotoiniciador absorbe luz y es sensible a la producción de especies iniciadoras, es decir, radicales libres que inducen la polimerización de monómeros,
25 oligómeros y polímeros y comonómeros y oligómeros polifuncionales induciendo de esta manera también la reticulación.

La irradiación con radiación actínica puede realizarse en dos etapas, cambiando la longitud de onda o la intensidad. En dichos casos se prefiere usar 2 tipos de fotoiniciador juntos.

30 Los fotoiniciadores por radicales libres pueden actuar como un iniciador de Norrish de tipo I o de Norrish de tipo II. Las aminas terciarias se mezclan actualmente con las formulaciones curables por radiación polimerizables por radicales por dos razones principales:

35 i) Contrarrestan la inhibición del aire, con la condición de que la amina particular contenga hidrógenos- α abstraibles, por formación de radicales, que

pueden participar y desencadenar la polimerización por radicales de los grupos acrílicos. Las aminas terciarias, por lo tanto, pueden usarse junto con fotoiniciadores de Norrish de tipo I para reducir la inhibición del aire y, de esta manera, aumentar la velocidad de curado; y

5 ii) Pueden actuar como co-iniciadores junto con cetonas, por ejemplo de tipo benzofenona, donde los grupos ceto excitados abstraen un hidrógeno de la amina, con lo que se forman radicales que promueven la polimerización por radicales de los grupos acrílicos y similares. Esta es la denominada fotopolimerización de Norrish de tipo II.

10 Por razones de seguridad, en particular para aplicaciones de envasado de alimentos, el líquido curable de acuerdo con la presente invención contiene un fotoiniciador denominado con impedimentos para la difusión. Un fotoiniciador con impedimentos para la difusión es un fotoiniciador que presenta una movilidad mucho menor en una capa curada del líquido o tinta curable que

15 un fotoiniciador monofuncional, tal como benzofenona. Pueden usarse diversos métodos para reducir la movilidad del fotoiniciador. Una manera es aumentar el peso molecular del fotoiniciador, de manera que la velocidad de difusión se reduzca, por ejemplo fotoiniciadores difuncionales o fotoiniciadores poliméricos. Otra manera es aumentar su reactividad, de forma que se acumule en la red de

20 polimerización, por ejemplo fotoiniciadores multi-funcionales y fotoiniciadores polimerizables. El fotoiniciador con impedimentos para la difusión se selecciona preferiblemente entre el grupo que consiste en fotoiniciadores no poliméricos di- o multi-funcionales, fotoiniciadores oligoméricos o poliméricos y fotoiniciadores polimerizables. Se considera que los fotoiniciadores no

25 poliméricos o multi-funcionales tienen un peso molecular entre 300 y 900 Dalton. Los fotoiniciadores monofuncionales con un peso molecular en ese intervalo no son fotoiniciadores con impedimentos para la difusión. Ambos fotoiniciadores de tipo I y tipo II pueden usarse en la presente invención, solos o en combinación. Más preferiblemente, el fotoiniciador con impedimentos para

30 la difusión es un iniciador polimerizable.

Una cantidad preferida de fotoiniciador con impedimentos para la difusión es 0 - 50% p, más preferiblemente 0,1 - 20% p y aún más preferiblemente 0,3 - 15% p del peso total de la tinta curable.

35 Un fotoiniciador con impedimentos para la difusión adecuado puede contener uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un

fotoiniciador de Norrish de tipo I, seleccionado entre el grupo que consiste en éteres de benzoína, bencil cetales, α,α -dialcoxiacetofenonas, α -hidroxialquilfenonas, α -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, α -halocetonas, α -halosulfonas y fenilglioxalatos.

- 5 Un fotoiniciador con impedimentos para la difusión adecuado puede contener uno o más grupos funcionales de fotoiniciación derivados de un iniciador de Norrish de tipo II seleccionado entre el grupo que consiste en benzofenonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas.

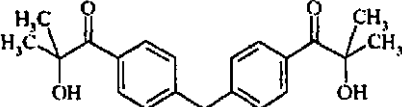
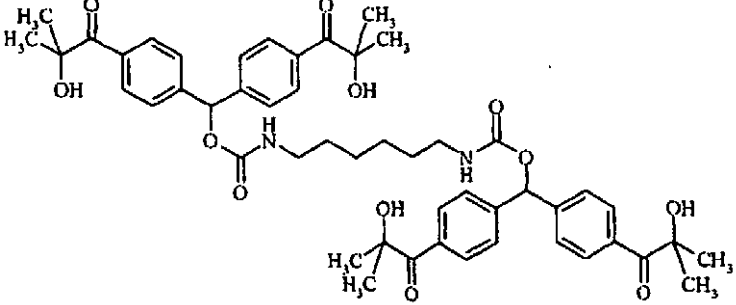
Otros fotoiniciadores adecuados para fotoiniciar grupos funcionales en la
10 preparación de fotoiniciadores con impedimentos para la difusión se describen en CRIVELLO, J.V., et al.; Chemistry & technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints. Volumen III: Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolimerisation, 2ª edición, John Wiley & Sons Ltd, en asociación con SITA Technology Ltd, Londres, RU, 1998, editado por Dr. G. Bradley; ISBN
15 0471 978922, páginas 287 - 294.

Fotoiniciadores difuncionales y multi-funcionales

Los iniciadores no poliméricos di- y multi-funcionales típicos se han descrito en los documentos WO 2005/040083 (LAMBERTI S.P.A), WO
2004/099262 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS) y Burrows et al., Surface
20 Coatings International, Parte B: Coatings Transactions 87(B2), 127-135 (2004) y por Ye et al., Polymer 47(13), 4603-4612 (2006).

Los iniciadores multi-funcionales no poliméricos adecuado se dan a continuación en la Tabla 4, sin estar limitados a los mismos.

Tabla 4

INI-A1	
INI-A2	

INI-A3	
INI-A4	
INI-A5	
INI-A6	
INI-A7	
INI-A8	
INI-A9	
INI-A10	

En comparación con sus análogos monofuncionales, se observó que los fotoiniciadores di- y multi-funcionales no poliméricos daban como resultado extraíbles mucho menos detectables. Otra ventaja, especialmente para tintas de chorro, es que los fotoiniciadores di- y multi-funcionales no poliméricos

tienen una influencia limitada, o ninguna, sobre la viscosidad, al contrario que los fotoiniciadores poliméricos.

Fotoiniciadores poliméricos

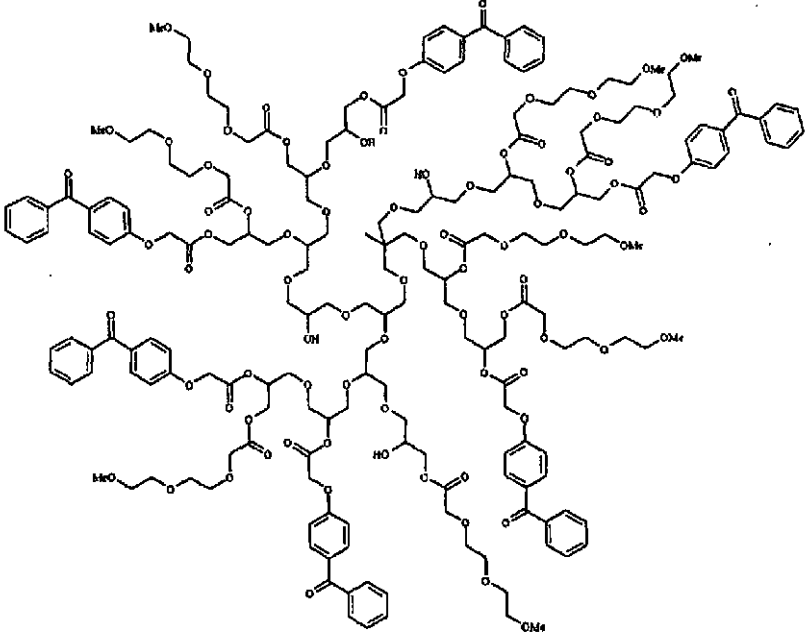
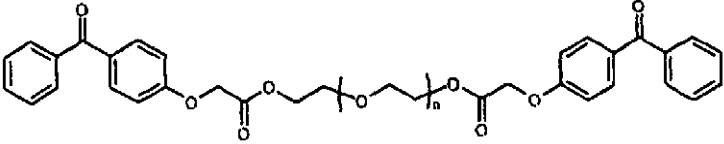
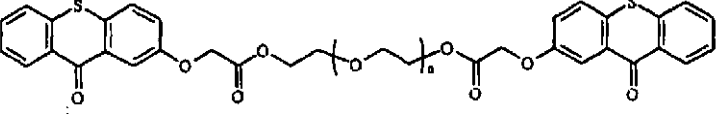
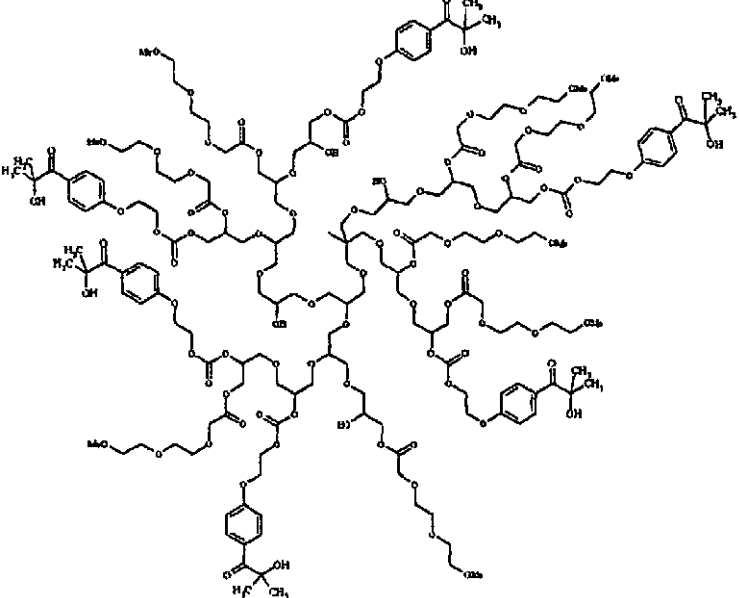
Los iniciadores poliméricos adecuados se han revisado recientemente
5 por Hrdlovic P. (Polymer News, 30(6), 179-182 (2005) y Polymer News, 30(8),
248-250 (2005)) y Corrales T. (Journal of Photochemistry y Photobiology A:
Chemistry 159 (2003), 103-114). Otros fotoiniciadores poliméricos interesantes
pueden encontrarse en CRIVELLO, J.V., et al.; Chemistry & technology of UV &
EB Formulation for Coatings, Inks & Paints. Volumen III: Photoinitiators for Free
10 Radical, Cationic & Anionic Photopolimerisation, 2ª edición, John Wiley & Sons
Ltd en asociación con SUA Technology Ltd, Londres, RU, 1998, editado por Dr.
G. Bradley; ISBN 0471 978922, páginas 208-224.

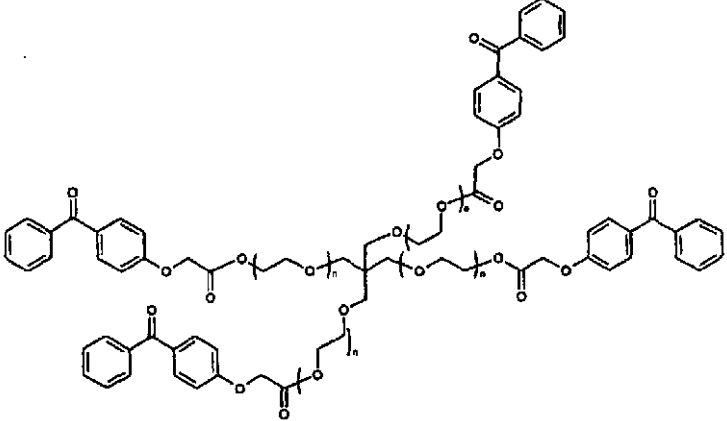
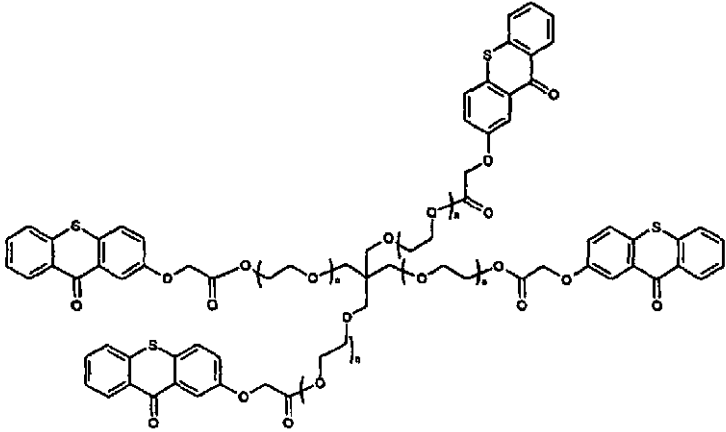
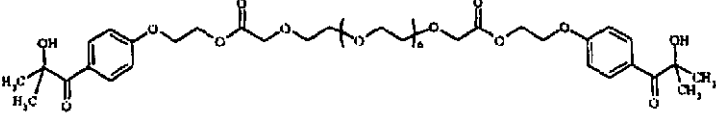
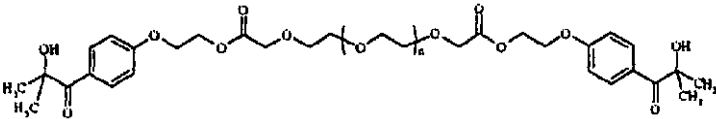
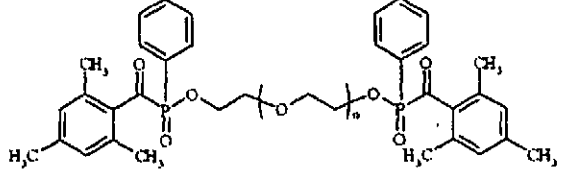
Los fotoiniciadores poliméricos y oligoméricos particularmente
adecuados se han descrito en Bertens et al. (RadTech Europe 05, Conference
15 Proceedings (2005) 1, 473-478), en el documento WO 03/033452 (COATES
BROTHERS) y en el documento WO 03/033492 (COATES BROTHERS).

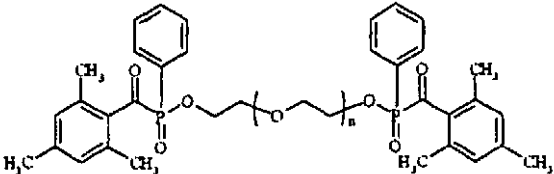
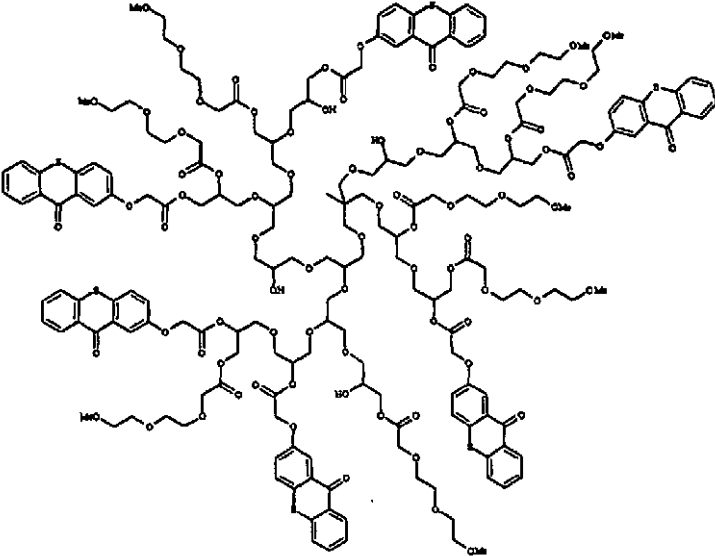
Por razones de obtener una baja viscosidad, la arquitectura polimérica
preferida usada en las composiciones curables por radiación eyectables y tintas
de chorro es una arquitectura polimérica dendrítica, más preferiblemente una
20 arquitectura polimérica hiperramificada. Los fotoiniciadores poliméricos
hiperramificados son aquellos descritos en los documentos US 2006014851
(AGFA) y US 2006014853 (AGFA), incorporados en este documento como una
referencia específica.

Los iniciadores poliméricos y oligoméricos adecuados se dan a
25 continuación en la Tabla 5, sin estar limitados a los mismos. Las estructuras
hiperramificadas (INI-B1, INI-B4 y INI-B11) se ilustran con un peso molecular y
grado de sustitución específicos, fuera de la mezcla por claridad.

Tabla 5

INI-B1	
INI-B2	 <p>$n = 5$ como promedio</p>
INI-B3	 <p>$N = 15$ como promedio</p>
INI-B4	

INI-B5	 <p>derivado de etoxilado de pentaeritritol (15/4 EO/OH)</p>
INI-B6	 <p>derivado de etoxilado de pentaeritritol (15/4 EO/OH)</p>
INI-B7	 <p>derivado de bis(carboximetil) éter de poli(etilenglicol) con PM 250</p>
INI-B8	 <p>derivado de bis(carboximetil) éter de poli(etilenglicol) con PM de 600</p>
INI-B9	 <p>derivado de poli(etilenglicol) con PM de 200</p>

INI-B10	 <p>derivado de poli(etilenglicol) con PM de 600</p>
INI-B11	

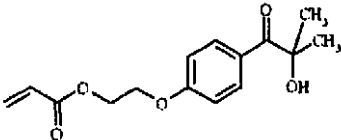
Fotoiniciadores polimerizables

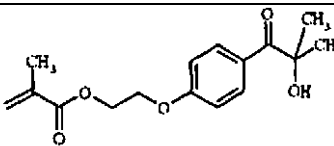
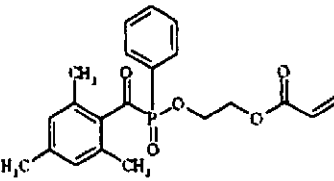
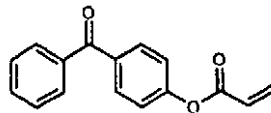
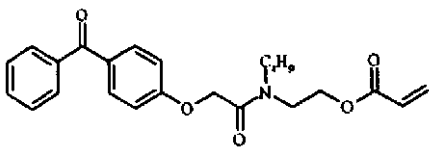
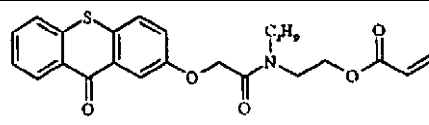
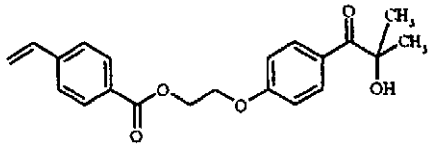
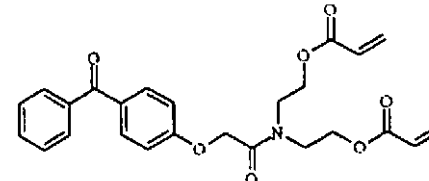
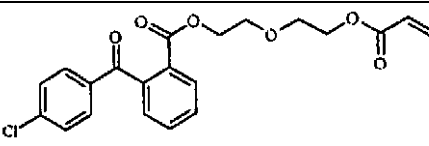
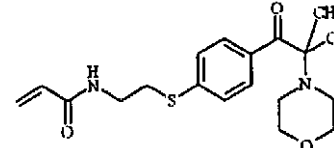
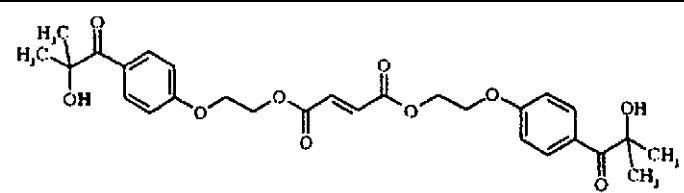
Los fotoiniciadores polimerizables adecuados se han descrito en los documentos DE 3534645 (MERCK) y EP 0377191 A (BASF). Otros
 5 fotoiniciadores polimerizables adecuados se han descrito por Baeumer et al. (RADCUR'86, Conference Proceedings (1986), 4/43-4/55), Ruhlmann et al. (European Polymer Journal, 28(9), 1063-1067 (1992)) y Allen et al. (Journal of Photochemistry y Photobiology, A: Chemistry: 130(1,2), 185-189 (1997)).

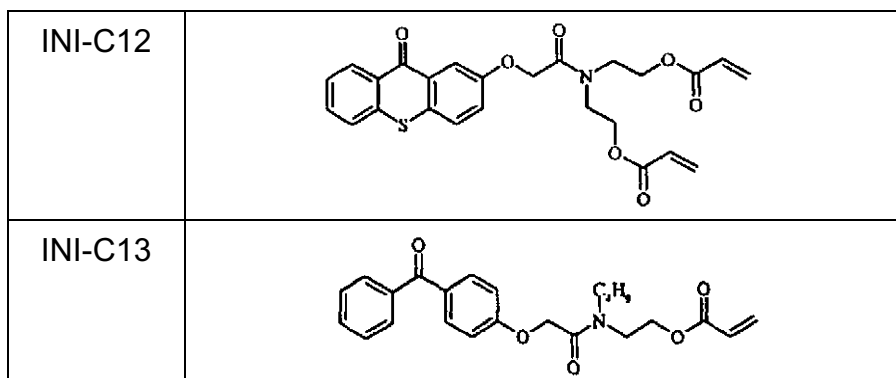
En una realización preferida, el fotoiniciador polimerizable comprende al
 10 menos un grupo (met)acrilato, más preferiblemente al menos un grupo acrilato.

Los fotoiniciadores polimerizables preferidos se dan a continuación en la Tabla 6, sin estar limitados a los mismos.

Tabla 6

INI-C1	
--------	--------------------------------------------------------------------------------------

INI-C2	
INI-C3	
INI-C4	
INI-C5	
INI-C6	
INI-C7	
INI-C8	
INI-C9	
INI-C10	
INI-C11	



Co-iniciadores con impedimentos para la difusión

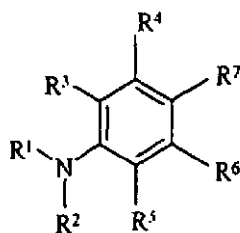
5 Cuando se incluyen uno o más co-iniciadores en el líquido o tinta curable de acuerdo con la presente invención, preferiblemente estos co-iniciadores tienen impedimentos para la difusión.

10 Un co-iniciador con impedimentos para la difusión se selecciona preferiblemente entre el grupo que consiste en co-iniciadores di- o multifuncionales no poliméricos, co-iniciadores oligoméricos o poliméricos y co-iniciadores polimerizables. Más preferiblemente, el co-iniciador con impedimentos para la difusión se selecciona entre el grupo que consiste en co-iniciadores poliméricos y co-iniciadores polimerizables. Más preferiblemente, el co-iniciador con impedimentos para la difusión es un co-iniciador polimerizable.

15 Un co-iniciador con impedimentos para la difusión preferido es un co-iniciador polimérico que tiene una arquitectura polimérica dendrítica, más preferiblemente una arquitectura polimérica hiperramificada. Los co-iniciadores poliméricos hiperramificados preferidos son aquellos descritos en el documento US 2006014848 (AGFA) incorporado en este documento como una referencia específica.

20 Un co-iniciador con impedimentos para la difusión más preferido es uno o más co-iniciadores polimerizables. En una realización preferida, el co-iniciador polimerizable comprende al menos un grupo (met)acrilato, más preferiblemente al menos un grupo acrilato.

Un co-iniciador polimerizable preferido es un co-iniciador de acuerdo con la Fórmula (CO-I):



Fórmula (CO-I)

en la que

R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;

R^3 a R^6 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo acilo, un grupo tioalquilo, un grupo alcoxi, un halógeno, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;

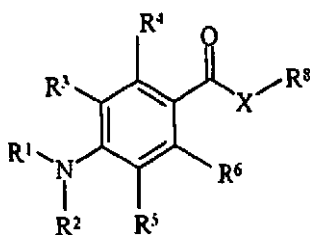
R^7 se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo aldehído, un grupo cetona, un grupo éster, un grupo amida, un grupo acilo, un grupo tioalquilo, un grupo alcoxi, un grupo halógeno, un grupo nitrilo, un grupo sulfonato, un grupo sulfonamida, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;

R^1 y R^2 , R^1 y R^3 , R^2 y R^5 , R^3 y R^4 , R^4 y R^7 , R^5 y R^6 , y R^6 y R^7 pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 8 miembros; y con la condición de que la amina aromática tenga al menos un hidrógeno alfa; y al menos uno de R^1 a R^7 comprende un grupo funcional etilénicamente insaturado, polimerizable, seleccionado entre el grupo que consiste en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, alil éster, alil éter, vinil éster, vinil éter, fumarato, maleato, maleimida y vinil nitrilo. En el co-iniciador polimerizable, preferiblemente R^7 representa un grupo aceptor de electrones seleccionado entre el grupo que consiste en un aldehído, una cetona, un éster y una amida y más preferiblemente R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representan todos hidrógeno.

Los grupos alquilo, grupos alquenilo, grupos alquinilo, grupos aralquilo, grupos alcarilo, grupos arilo y grupos heteroarilo usados para R^1 a R^7 pueden ser grupos sustituidos o no sustituidos, es decir, puede usarse un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no

sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido y un grupo (hetero)arilo sustituido o no sustituido.

En una realización preferida, el co-iniciador polimerizable corresponde a la Fórmula (CO-II):



Fórmula (CO-II),

5

en la que

R¹ a R⁶ tienen el mismo significado que el definido para la Fórmula (CO-I);

X se selecciona entre el grupo que consiste en O, S y NR⁹;

10 R⁸ y R⁹ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenoilo, un grupo alquinilo, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo, un grupo arilo y un grupo heteroarilo;

R¹ y R², R¹ y R³, R² y R⁵, R³ y R⁴, R⁵ y R⁶, R⁴ y R⁸, R⁶ y R⁸, y R⁸ y R⁹ pueden representar los átomos necesarios para formar un anillo de 5 a 8 miembros; y al menos uno de R¹ a R⁶ y R⁸ comprende un grupo funcional etilénicamente insaturado seleccionado entre el grupo que consiste en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, alil éster, alil éter, vinil éster, vinil éter, fumarato, maleato, maleimida, y vinil nitrilo. En el co-iniciador polimerizable, preferiblemente R³, R⁴, R⁵ y R⁶ representan todos hidrógeno.

20

En una realización preferida del co-iniciador polimerizable que tiene la Fórmula (CO-II), R¹ representa metilo o etilo y R² comprende un grupo funcional etilénicamente insaturado, polimerizable, seleccionado entre el grupo que consiste en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, alil éster, alil éter, vinil éster, vinil éter, fumarato, maleato, maleimida y vinil nitrilo; y más preferiblemente también R³, R⁴, R⁵ y R⁶ representan todos hidrógeno.

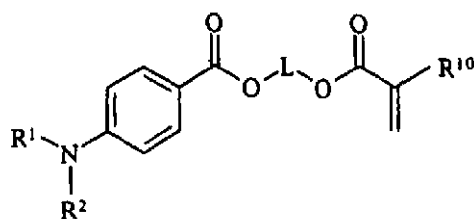
25

En otra realización preferida del co-iniciador polimerizable que tiene la Fórmula (CO-II), R¹ y R² representan independientemente metilo o etilo y R⁸ comprende un grupo funcional etilénicamente insaturado polimerizable

30

seleccionado entre el grupo que consiste en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, aril éster, aril éter, vinil éster, fumarato, maleato, maleimida y vinil nitrilo; y más preferiblemente también R^3 , R^4 , R^5 y R^6 representan todos hidrógeno.

- 5 En una realización más preferida, el co-iniciador polimerizable corresponde a la Fórmula (CO-III):



Fórmula (CO-III),

R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en metilo, etilo, propilo y butilo;

- 10 L representa un grupo de enlace divalente que comprende al menos un átomo de carbono; y

R^{10} representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo o butilo.

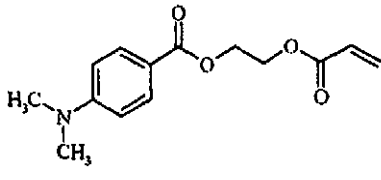
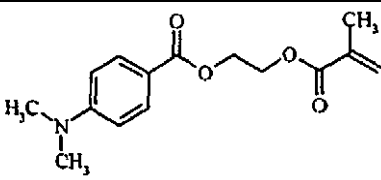
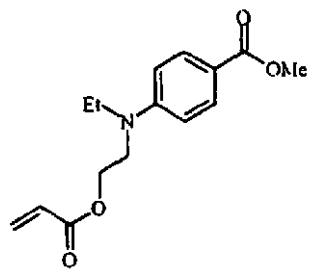
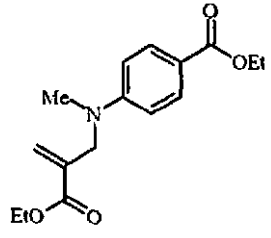
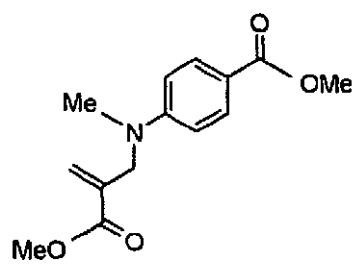
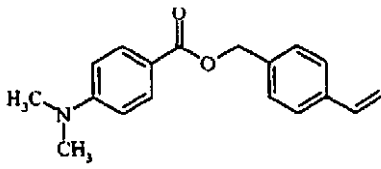
- 15 En una realización preferida, el grupo de enlace divalente L comprende de 1 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono y aún más preferiblemente de 3 a 6 átomos.

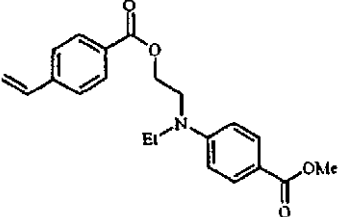
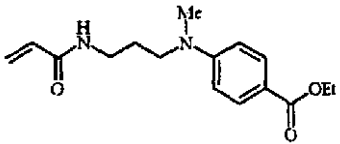
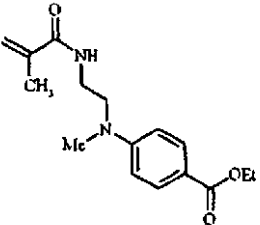
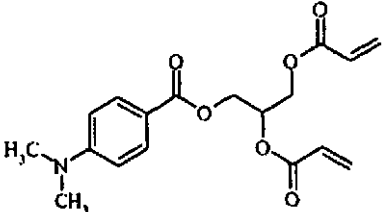
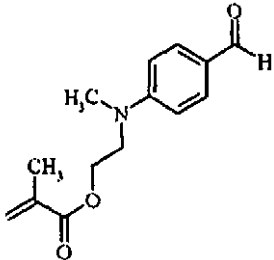
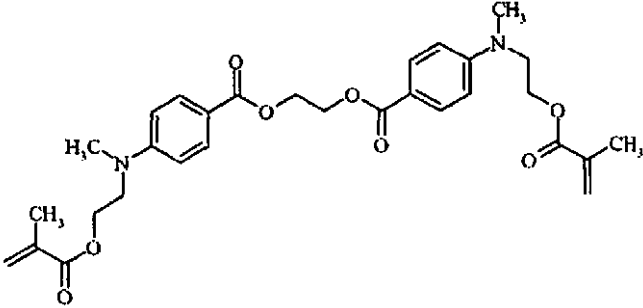
- 20 El co-iniciador polimerizable puede contener 2, 3 ó más grupos funcionales etilénicamente insaturados, polimerizables, seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en acrilato, acrilato sustituido, metacrilato, estireno, acrilamida, metacrilamida, alil éster, alil éter, vinil éster, vinil éter, fumarato, maleato, maleimida y vinil nitrilo.

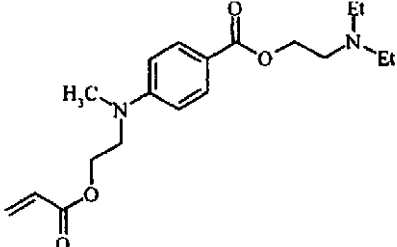
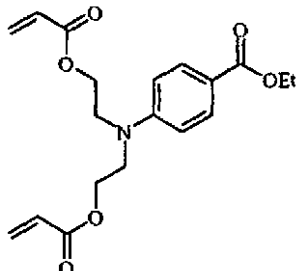
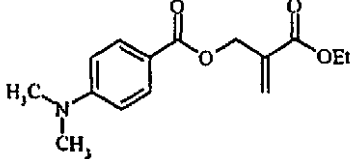
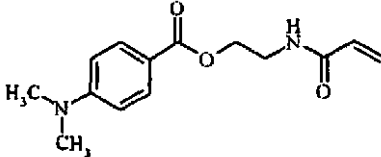
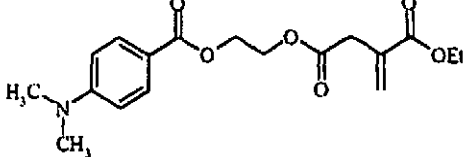
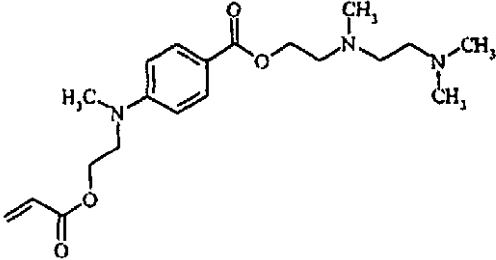
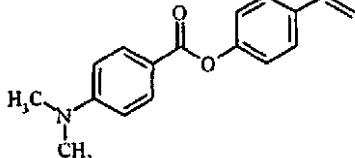
El co-iniciador polimerizable puede contener también más de un grupo funcional amina terciaria, preferiblemente el segundo o tercer grupo funcional amina terciaria es también una amina terciaria aromática, más preferiblemente un derivado de ácido dialquilamino benzoico.

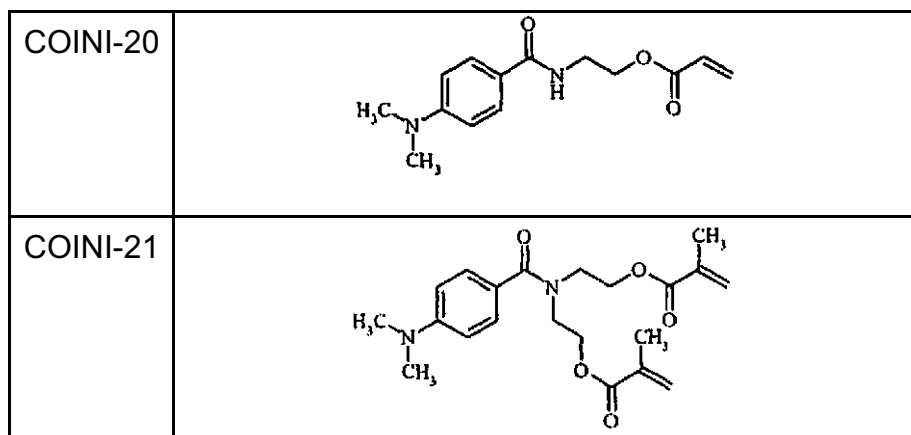
- 25 Los co-iniciadores polimerizables adecuados se dan a continuación en la Tabla 7, sin estar limitados a los mismos.

Tabla 7

COINI-1	 <chem>CN(C)c1ccc(cc1)C(=O)OCCOC(=O)C=C</chem>
COINI-2	 <chem>CN(C)c1ccc(cc1)C(=O)OCCOC(=O)C(=C)C</chem>
COINI-3	 <chem>CCN(CC)c1ccc(cc1)C(=O)OC</chem> <chem>CCOC(=O)CCN(CC)c1ccc(cc1)C(=O)OC</chem>
COINI-4	 <chem>CNc1ccc(cc1)C(=O)OCC</chem> <chem>CCOC(=O)CCNc1ccc(cc1)C(=O)OCC</chem>
COINI-5	 <chem>CNc1ccc(cc1)C(=O)OC</chem> <chem>CCOC(=O)CCNc1ccc(cc1)C(=O)OC</chem>
COINI-6	 <chem>CN(C)c1ccc(cc1)C(=O)OCCOC(=O)c2ccc(cc2)C=C</chem>

COINI-7	
COINI-8	
COINI-9	
COINI-10	
COINI-11	
COINI-12	

COINI-13	
COINI-14	
COINI-15	
COINI-16	
COINI-17	
COINI-18	
COINI-19	



La tinta curable preferiblemente comprende el co-iniciador polimerizable en una cantidad del 0,1 al 50% p, más preferiblemente en una cantidad del 0,5 al 25% p, más preferiblemente aún en una cantidad del 1 al 10% p, del peso total de la tinta.

5 Colorantes

La tinta curable puede contener un colorante. Los colorantes usados en las tintas curables pueden ser tintes, pigmentos o una combinación de los mismos. Pueden usarse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos.

10 El colorante es preferiblemente un pigmento o un tinte polimérico, más preferiblemente un pigmento. En aplicaciones de envasado de alimentos, los tintes de bajo peso molecular, por ejemplo menores de 1000 Dalton, aún pueden migrar al alimento o ser extraídos por el alimento, dando una coloración indeseada al alimento, incluso lo que es peor, reacciones alérgicas después de
15 consumir el alimento sólido o líquido. Más preferiblemente, el colorante es un pigmento.

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

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

25 Los pigmentos particularmente preferidos son Pigmento Rojo I.C. 17, 22, 23, 41, 48:1, 48:2, 49:1, 49:2, 52:1, 57:1, 81:1, 81: 3, 88, 112, 122, 144, 146,

149, 169, 170, 175, 176, 184, 185, 188, 202, 206, 207, 210, 216, 221, 248, 251, 254, 255, 264, 266, 270 y 272.

Los pigmentos particularmente preferidos son Pigmento Violeta I.C. 1, 2, 19, 23, 32, 37 y 39.

5 Los pigmentos particularmente preferidos son Pigmento Azul I.C. 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 56, 61 y pigmentos de ftalocianina de aluminio (enlazada).

Los pigmentos particularmente preferidos son Pigmento Naranja I.C. 5, 13, 16, 34, 40, 43, 59, 66, 67, 69, 71 y 73.

10 Los pigmentos particularmente preferidos son Pigmento Verde I.C. 7 y 36.

Los pigmentos particularmente preferidos son Pigmento Marrón I.C. 6 y 7.

15 Los pigmentos adecuados incluyen cristales mixtos de los pigmentos particularmente preferidos anteriores. Los cristales mixtos se denominan también soluciones sólidas. Por ejemplo, en ciertas condiciones, se mezclan entre sí diferentes quinacridonas para formar soluciones sólidas, que son bastante diferentes tanto de las mezclas físicas de los compuestos como de los propios compuestos. En una solución, las moléculas de los componentes
20 entran en la misma red cristalina, normalmente aunque no siempre que 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, el patrón de rayos x de cada uno de los
25 componentes puede distinguirse 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.

30 El negro de humo se prefiere como pigmento negro. Los pigmentos negros adecuados incluyen negros de humo tales como Pigmento Negro 7 (por ejemplo, Carbon Black MA8® de MITSUBISHI CHEMICAL), Regal® 400R, Mogul® L, Efttex® 320 de CABOT Co., o Carbon Black FW18, Special Black250, Special Black350, Special Black550, Printex®25, Printex®35, Printex® 55, Printex® 90, Printex® 150T de DEGUSSA. Los ejemplos
35 adicionales de pigmentos adecuados se describen en el documento US

5389133 (XEROX).

También es posible preparar mezclas de pigmentos. Por ejemplo, en alguna aplicación de tinta de chorro, se prefiere una tinta de chorro negra neutra y puede obtenerse por ejemplo mezclando un pigmento negro y un pigmento cian en la tinta. Los pigmentos también pueden combinarse para ampliar la gama de color en un conjunto de tinta. La aplicación de chorro de tinta puede requerir también uno o más colores puntuales. Plata y oro a menudo son colores deseados para hacer a un producto más atractivo, dándole un aspecto exclusivo.

También, los pigmentos no orgánicos pueden estar presentes en las tintas. Los pigmentos adecuados son Pigmento Metálico I.C. 1, 2 y 3. Los ejemplos ilustrativos de los pigmentos inorgánicos incluyen óxido de titanio, sulfato de bario, carbonato de calcio, óxido de cinc, sulfato de plomo, plomo amarillo, cinc amarillo, rojo de óxido de hierro (III), rojo de cadmio, azul ultramarino, azul prusiano, verde de óxido de cromo, verde cobalto, ámbar, negro de titanio y negro de hierro sintético. Sin embargo, debe tenerse cuidado para evitar la migración y extracción de metales pesados en la aplicación alimentaria. En la realización preferida no se usan pigmentos que contengan un metal pesado seleccionado entre el grupo que consiste en arsénico, plomo, mercurio y cadmio.

Las partículas de pigmento en las tintas de chorro deberían ser suficientemente pequeñas para permitir el flujo libre de la tinta a través del dispositivo de impresión por chorro de tinta, especialmente en las boquillas de eyección. También es deseable usar partículas pequeñas para una resistencia de color máxima y ralentizar la sedimentación.

La media numérica del tamaño de partícula de pigmento preferiblemente es entre 0,050 y 1 μm , más preferiblemente entre 0,070 y 0,300 μm y particularmente preferiblemente entre 0,080 y 0,200 μm . Más preferiblemente, la media numérica del tamaño de partícula de pigmento no es mayor de 0,150 μm . Un tamaño de partícula medio menor de 0,050 μm es menos deseable para una disminución de la solidez a la luz, aunque principalmente también porque las partículas de pigmento muy pequeñas o moléculas de pigmento individuales de los mismos aún pueden extraerse en las aplicaciones de envasado de alimentos.

El tamaño de partícula de pigmento promedio numérico de las partículas

de pigmento se determina mejor con un Instrumento Dimensionador del Tamaño de Partícula Brookhaven BI90plus, basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta se diluye después, por ejemplo con acetato de etilo, hasta una concentración de pigmento del 0,002% p. Los ajustes de medición de BI90plus son: 5 vueltas a 23°C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de la corrección.

En el caso de una tinta curable blanca, preferiblemente un pigmento con un índice de refracción mayor de 1,60, preferiblemente mayor de 2,00, más preferiblemente mayor de 2,50 y aún más preferiblemente mayor de 2,60. Los pigmentos blancos pueden emplearse individualmente o en combinación.

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

Para el tratamiento superficial del óxido de titanio, se aplica un tratamiento acuoso o un tratamiento en fase gas, y normalmente se emplea un agente de tratamiento de alúmina-sílice. Puede emplearse óxido de titanio no tratado, o tratado con alúmina o tratado con sílice.

El diámetro de partícula medio numérico del óxido de titanio u otros pigmentos blancos es preferiblemente de 50 a 500 nm, más preferiblemente de 150 a 400 nm, y aún más preferiblemente de 200 a 350 nm. No puede obtenerse una potencia de enmascarado suficiente cuando el diámetro medio es menor de 50 nm, y la capacidad de almacenamiento y la adecuabilidad de eyección de la tinta tienden a degradarse cuando el diámetro medio supera los

500 nm. La determinación del diámetro de partícula como media numérica se realiza mejor mediante espectroscopía de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm, con un láser HeNe de 4 mW, en una muestra diluida de la tinta de chorro pigmentada. Un analizador del tamaño de partícula adecuado
5 usado era un Malvern™ nano-S disponible en Goffin-Meyvis. Una muestra puede prepararse, por ejemplo, por adición de una gota de tinta a una cubeta que contiene 1,5 ml de acetato de etilo y mezclarse hasta que se obtiene una muestra homogénea. El tamaño de partícula medido es el valor medio de tres mediciones consecutivas, que consiste en 6 ensayos de 20 segundos.

10 Generalmente los pigmentos se estabilizan en el medio de dispersión mediante agentes dispersantes, tales como dispersantes poliméricos o tensioactivos. Sin embargo, la superficie de los pigmentos puede modificarse para obtener los pigmentos denominados “auto-dispersables” o “auto-dispersantes”, es decir, pigmentos que se pueden dispersar en el medio de
15 dispersión sin dispersantes.

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

Dispersantes

El dispersante es preferiblemente un dispersante polimérico. Los dispersantes poliméricos son copolímeros de dos monómeros, pero pueden
25 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. Los dispersantes copoliméricos adecuados pueden tener las siguientes composiciones de polímero:

- monómeros polimerizados estadísticamente (por ejemplo, monómeros A
30 y B polimerizados en ABBAABAB);
- monómeros polimerizados alternativamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB);
- monómeros polimerizados (ahusados) en gradiente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB);
- 35 • copolímeros de bloque (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en

AAAAABBBBBB) en los que la longitud del 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 que consisten en una estructura básica polimérica con cadenas laterales poliméricas unidas a la estructura básica); y
- formas mixtas de estos polímeros, por ejemplo, copolímeros de bloque en gradiente.

Los dispersantes poliméricos pueden tener diferente arquitectura polimérica incluyendo lineal, peine/ramificada, estrella, dendrítica (incluyendo dendrímeros y polímeros hiperramificados). Una revisión general de la arquitectura de polímero se da en ODIAN, George, Principles of Polymerization, 4^a edición, Wiley-Interscience, 2004, pág. 1-18.

Los polímeros de peine/ramificados tienen ramificaciones laterales de moléculas de monómeros unidos, que sobresalen desde diversos puntos de ramificación centrales a lo largo de la cadena polimérica principal (al menos 3 puntos de ramificación).

Los polímeros de estrella son polímeros ramificados en los que tres o más homopolímeros o copolímeros lineales, iguales o diferentes, se unen juntos en un solo núcleo.

Los polímeros dendríticos comprenden las clases de dendrímeros y polímeros hiperramificados. Los dendrímeros, con estructuras monodispersas bien definidas, todos los puntos de ramificación se usan (síntesis multietapa), mientras que los polímeros hiperramificados tienen una pluralidad de puntos de ramificación y ramificaciones multifuncionales que conducen a ramificaciones adicionales con el crecimiento del polímero (proceso de polimerización de una etapa).

Los dispersantes poliméricos adecuados pueden prepararse por polimerizaciones de tipo adición o condensación. Los métodos de polimerización incluyen aquellos descritos por ODIAN, George, Principles of Polymerization, 4^a edición, Wiley-Interscience, 2004, pág. 39-606.

Los métodos de polimerización por adición incluyen polimerización por radicales libres (FRP) y técnicas de polimerización controlada. Los métodos de polimerización por radicales controlados adecuados incluyen:

- RAFT: transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible;

- ATRP: polimerización de radicales por transferencia de átomos;
- MADIX: proceso de transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible, usando un xantato activo de transferencia;
- Transferencia de cadena catalítica (por ejemplo, usando complejos de cobalto);
- Polimerizaciones mediadas por nitróxido (por ejemplo, TEMPO);
Otros métodos de polimerización controlados adecuados incluyen;
- GTP: polimerización por transferencia de grupo;
- Polimerizaciones catiónicas vivas (apertura de anillo);
- Polimerización con apertura de anillo por inserción de coordinación aniónica; y
- Polimerización aniónica viva (apertura de anillo).

Transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT): la polimerización controlada ocurre a través de una transferencia de cadena rápida entre los radicales poliméricos en desarrollo y las cadenas poliméricas durmientes. Un artículo de revisión sobre la síntesis RAFT de dispersantes con diferente geometría polimérica se da en QUINN J. F. et al., Facile Synthesis of comb, star, and graft polymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, Vol.40, 2956-2966, 2002.

Polimerización por transferencia de grupo (GTP): el método de GTP usado para la síntesis de copolímeros de bloque AB se describe en SPINELLI, Harry J, GTP and its use in water based pigment dispersants and emulsion stabilisers, *Proc. of 20th Int. Conf. Org. Coat. Sci. Technol.*, New Platz, N.Y., State Univ. N.Y., *Inst. Mater. Sci.* pág. 511-518.

La síntesis de polímeros dendríticos se describe en la bibliografía. La síntesis de dendrímeros en NEWCOME, G.R., et al. *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*. VCH: WEINHEIM, 2001. La polimerización por hiperramificación se describe en BURCHARD, W. *Solution properties of branched macromolecules*. *Advances in Polymer Science*. 1999, vol. 143, no. II, pág. 113-194. Los materiales hiperramificados pueden obtenerse por policondensación polifuncional como se describe en FLORY, P. J. *Molecular size distribution in three-dimensional polymers*. VI. *Branched polymer containing A-R-Bf-1-type units*. *Journal of the American Chemical Society*. 1952, vol.74, pág. 2718-1723.

Las polimerizaciones catiónicas vivas se usan, por ejemplo, para la síntesis de éteres polivinílicos como se describe en los documentos WO 2005/012444 (CANON), US 20050197424 (CANON) y US 20050176846 (CANON). La polimerización con apertura de anillo por coordinación aniónica se usa, por ejemplo, para la síntesis de poliésteres basados en lactonas. La polimerización con apertura de anillo aniónica viva se usa, por ejemplo, para la síntesis de macrómeros de óxido de polietileno.

La polimerización por radicales libres (FRP) transcurre a través de mecanismo de cadena, que básicamente consiste en cuatro tipos de reacciones diferentes que implican radicales libres: (1) generación del radical a partir de especies no radicálicas (iniciación), (2) adición de radicales a un alqueno sustituido (propagación), (3) reacciones de transferencia de átomos y de abstracción de átomos (transferencia de cadena y terminación por desproporción) y (4) reacciones de recombinación radical-radical (terminación por combinación).

Los dispersantes poliméricos que tienen varias de las composiciones poliméricas anteriores se describen en los documentos US 6022908 (HP), US 5302197 (DU PONT) y US 6528557 (XEROX).

Los dispersantes copoliméricos estadísticos adecuados se describen en los documentos US 5648405 (DU PONT), US 6245832 (FUJI XEROX), US 6262207 (3M), US 20050004262 (KAO) y US 6852777 (KAO).

Los dispersantes copoliméricos alternados adecuados se describen en el documento US 20030017271 (AKZO NOBEL).

Los dispersantes copoliméricos de bloque adecuados se han descrito en numerosas patentes, especialmente dispersantes copoliméricos de bloque que contienen bloques hidrófobos e hidrófilos. Por ejemplo el documento US 5859113 (DU PONT) describe copolímeros de bloque AB, el documento US 6413306 (DU PONT) describe copolímeros de bloque ABC.

Los dispersantes copoliméricos de injerto adecuados se describen en el documento CA 2157361 (DU PONT) (estructura básica de polímero hidrófobo y cadenas laterales hidrófilas); otros dispersantes copoliméricos de injerto se describen en el documento US 6652634 (LEXMARK), US 6521715 (DU PONT).

Los dispersantes copoliméricos de ramificados adecuados se describen en los documentos US 6005023 (DU PONT), US 6031019 (KAO), US 6127453 (KODAK).

Los dispersantes copoliméricos dendríticos adecuados se describen por ejemplo en los documentos US 6518370 (3M), US 6258896 (3M), US 2004102541 (LEXMARK), US 6649138 (QUANTUM DOT), US 2002256230 (BASF), EP 1351759 A (EFKA ADDITIVES) y EP 1295919 A (KODAK).

5 Los diseños adecuados de dispersantes poliméricos para tintas de chorro se describen en SPINELLI, Harry J., *Polymeric Dispersants in Inkjet technology*, Advanced Materials, 1998, Vol. 10, N° 15, pág. 1215-1218.

Los monómeros y/u oligómeros usados para preparar el dispersante polimérico pueden ser cualquier monómero y/u oligómero encontrado en
10 *Polymer Handbook Vol. 1 + 2*, 4ª edición, editado por J. BRANDRUP et al., Wiley-Interscience, 1999.

Los polímeros útiles como dispersantes de pigmento incluyen polímeros de origen natural y ejemplos específicos de los mismos incluyen: proteínas, tales como encolado, gelatina, caseína y albúmina; gomas de origen natural
15 tales como goma arábica y tragacanto; glucósidos tales como saponina; ácido algínico y derivados de ácido algínico tales como alginato de propilenglicol; y derivados de celulosa, tales como metil celulosa, carboximetil celulosa y etilhidroxi celulosa; lana y seda; y polímeros sintéticos.

Los ejemplos adecuados de monómeros para sintetizar los dispersantes
20 poliméricos incluyen: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico (o sus sales), anhídrido maleico, (met)acrilatos de alquilo (lineales, ramificados y de cicloalquilo) tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de ciclohexilo, y (met)acrilato de 2-etilhexilo; (met)acrilatos de arilo tales como (met)acrilato de bencilo, y
25 (met)acrilato de fenilo; (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo, y (met)acrilato de hidroxipropilo; (met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (por ejemplo, sustituidos con oxiranos, amino, fluoro, óxido de polietileno, fosfato) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de
30 metoxipolietilenglicol, y (met)acrilato de tripropilenglicol fosfato; derivados de alilo tales como alil glicidil éter; estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno, 4-acetoestireno, y ácido estireno sulfónico; (met)acrilonitrilo; (met)acrilamidas (incluyendo N-mono y N,N-disustituidas) tales como N-bencil (met)acrilamida; maleimididas tales como N-fenil maleimida; derivados de vinilo
35 tales como vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno, y vinil

haluros; viniléteres tales como vinilmetil éter; vinilésteres de ácidos carboxílicos tales como vinilacetato, vinilbutirato, y vinil benzoato.

Los polímeros de tipo condensación adecuados incluyen poliuretanos, poliamidas, policarbonatos, poliéteres, poliureas, poliaminas, poliimidias, 5 policetonas, poliésteres, polisiloxanos, fenol-formaldehídos, urea-formaldehídos, melamina-formaldehídos, polisulfuros, poliacetales o combinaciones de los mismos.

Los dispersantes copoliméricos adecuados son copolímeros de ácido acrílico/acrilonitrilo, copolímeros de acetato de vinilo/éster acrílico, copolímeros 10 de ácido acrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ácido acrílico, copolímeros de estireno/ácido metacrílico, copolímeros de estireno/ácido metacrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ α -metilestireno/ácido acrílico, copolímeros de estireno/ α -metilestireno/ácido acrílico/éster acrílico, copolímeros de estireno/ácido maleico, copolímeros de estireno/anhídrido 15 maleico, copolímeros de vinil naftaleno/ácido acrílico, copolímeros de vinil naftaleno/ácido maleico, copolímeros de acetato de vinilo/etileno, copolímeros de acetato de vinilo, ácido graso/etileno, copolímeros de acetato de vinilo/éster maleico, copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotonico y copolímeros de acetato de vinilo/ácido acrílico.

20 Las químicas adecuadas de los dispersantes copoliméricos incluyen también:

- Copolímeros que son el producto de un proceso de condensación de polietilenimina con un poliéster terminado en ácido carboxílico (preparado por polimerización por adición); y
- 25 • Copolímeros que son el producto de una reacción de un isocianato multifuncional con:
 - un compuesto monosustituido con un grupo que es capaz de reaccionar con un isocianato, por ejemplo poliéster;
 - un compuesto que contiene dos grupos capaces de reaccionar con un 30 (reticulante) de isocianato; y/o
 - un compuesto con al menos un nitrógeno del anillo básico y un grupo que es capaz de reaccionar con un grupo isocianato.

Una lista detallada de dispersantes poliméricos adecuados se describe en MC CUTCHEON, Functional Materials, North American Edition, Glen Rock, 35 N.J.: Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, pág. 110-129.

Los estabilizadores de pigmentos adecuados se describen también en los documentos DE 19636382 (BAYER), US 5720802 (XEROX), US 5713993 (DU PONT), WO 96/12772 (XAAR) y US 5085689 (BASF).

5 Un dispersante polimérico o una mezcla de dos o más dispersantes poliméricos puede estar presente para mejorar la estabilidad de la dispersión adicionalmente. En ocasiones, pueden añadirse también tensioactivos como dispersantes de pigmento, por lo que también es posible una combinación de un dispersante polimérico con un tensioactivo.

10 El dispersante polimérico puede ser de naturaleza no iónica, aniónica o catiónica; las sales de los dispersantes iónicos pueden usarse también.

El dispersante polimérico tiene preferiblemente un grado de polimerización GP entre 5 y 1000, más preferiblemente entre 10 y 500 y aún más preferiblemente entre 10 y 100.

15 El dispersante polimérico tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número Mn entre 500 y 30000, más preferiblemente entre 1500 y 10000.

El dispersante polimérico tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso Pm menor de 100.000, más preferiblemente menor de 50.000 y aún más preferentemente menor de 30.000.

20 El dispersante polimérico tiene preferiblemente una dispersidad polimérica DP menor de 2, más preferiblemente menor de 1,5 y aún más preferiblemente menor de 1,5.

Los ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos son los siguientes:

- 25
- dispersantes DISPERBYK™ disponibles en BYK CHEMIE GMBH;
 - dispersantes SOLSPERSE™ disponibles en NOVEON;
 - dispersantes TEGO™ DISPERS™ de DEGUSSA;
 - dispersantes EDAPLAN™ de MUNZING CHEMIE;
 - dispersantes ETHACRYL™ de LYONDELL;

30

 - dispersantes GANEX™ de ISP;
 - dispersantes DISPEX™ y EFKA™ de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC;
 - dispersantes DISPONER™ de DEUCHEM; y
 - dispersantes JONCRYL™ de JOHNSON POLYMER.

35 Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos incluyen

dispersantes Solsperse™ de NOVEON, dispersantes Efka™ de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC y dispersantes Disperbyk™ de BYK CHEMIE GMBH.

Los dispersantes particularmente preferidos para dispersiones pigmentadas curables por UV son dispersantes Solsperse™ 32000, 35000 y 39000 de NOVEON.

El dispersante polimérico se usa preferiblemente en una cantidad del 2 al 600% p, más preferiblemente del 5 al 200% p basado en el peso del pigmento.

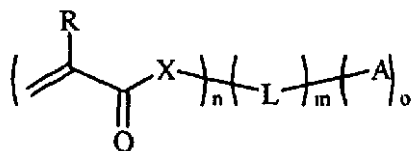
10 Inhibidores

La tinta curable puede contener un inhibidor de polimerización. Los inhibidores de polimerización adecuados incluyen antioxidantes de tipo fenol, estabilizadores de luz de amina con impedimentos, antioxidantes de tipo fósforo, monometil éter de hidroquinona usado habitualmente en monómeros de (met)acrilato e hidroquinona, t-butilcatecol, pirogalol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol pueden usarse también.

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

El inhibidor es preferiblemente un inhibidor polimerizable.

En una realización preferida, el inhibidor polimerizable es un inhibidor de polimerización fenólico polimerizable de acuerdo con la fórmula (II):



Fórmula (II),

en la que

R representa un hidrógeno o un grupo metilo;

X representa O o NR₁;

m representa 0 ó 1;

n representa un número entero de 1 a 5;

o representa un número entero de 1 a 6;

A representa un resto fenólico sustituido o no sustituido;

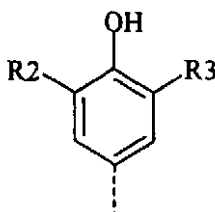
L representa un grupo de enlace (n+o)-valente, que comprende como máximo 20 átomos de carbono;

- 5 R_1 representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido y un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido.

10 En una realización preferida del inhibidor de polimerización fenólico polimerizable de acuerdo con la Fórmula (II), R representa hidrógeno.

En una realización preferida adicional del inhibidor de polimerización fenólico polimerizable de acuerdo con la Fórmula (II), n y o son iguales a 1.

- 15 En una realización particularmente preferida del inhibidor de polimerización fenólico polimerizable de acuerdo con la Fórmula (II), A se representa mediante la Fórmula (III):

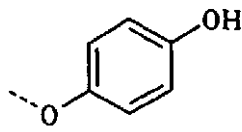


Fórmula (III),

- 20 en la que la línea discontinua representa el tipo de unión de L o X al compuesto aromático carbocíclico; y

- R_2 y R_3 se seleccionan entre el grupo que consiste en un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo sustituido o no sustituido. Los grupos alquilo sustituidos o no sustituidos son particularmente preferidos.

25 En otra realización particularmente preferida del inhibidor de polimerización fenólico polimerizable de acuerdo con la Fórmula (II), A se representa mediante la Fórmula (IV):



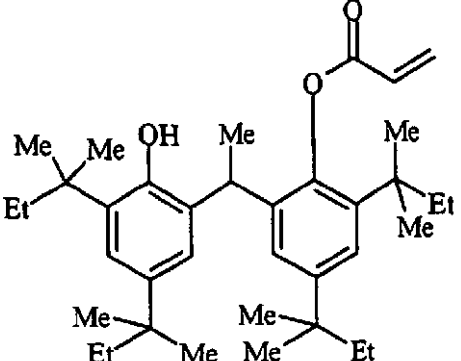
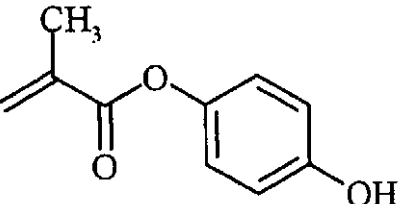
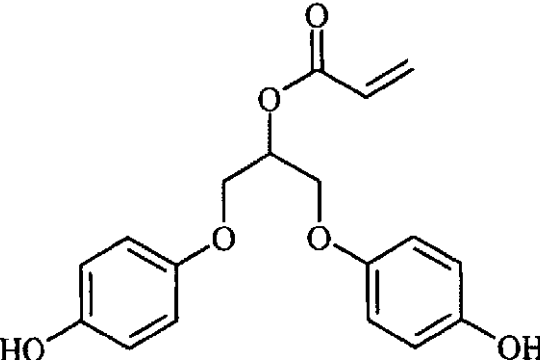
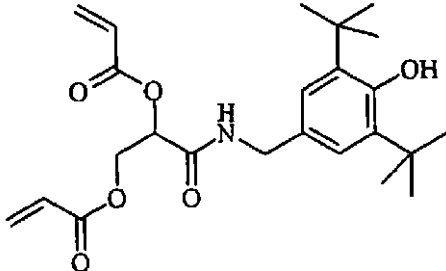
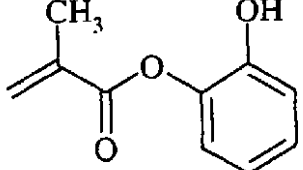
Fórmula (IV),

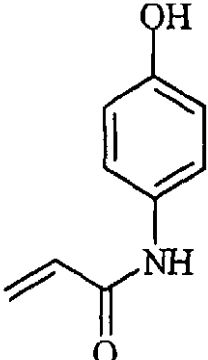
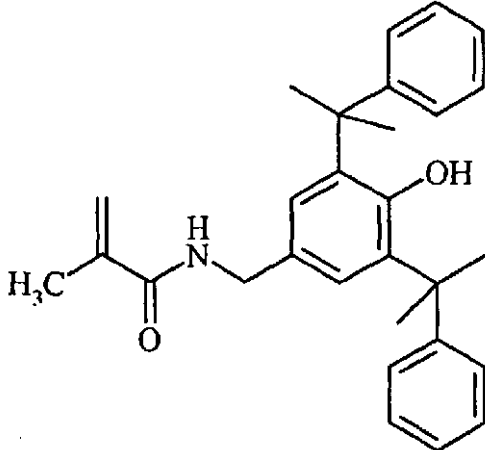
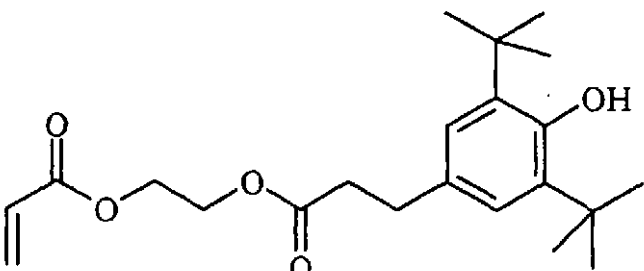
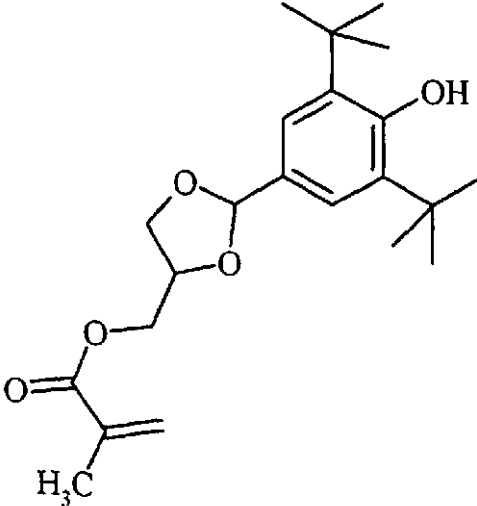
en la que la línea discontinua representa el sitio de unión de L o X al compuesto aromático carbocíclico.

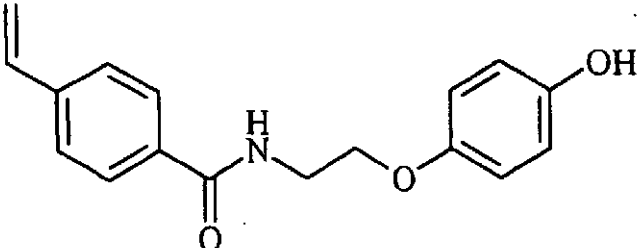
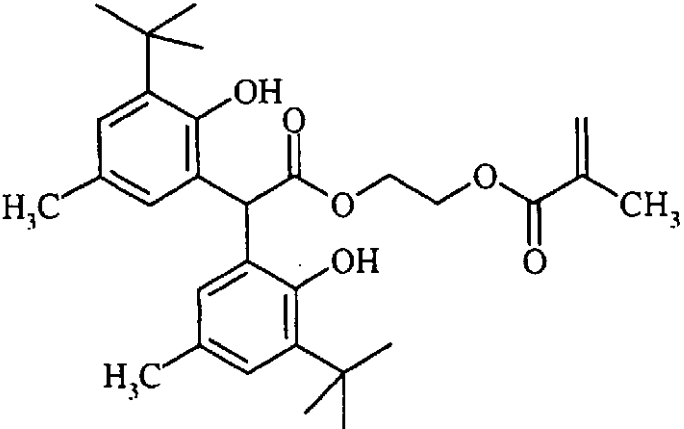
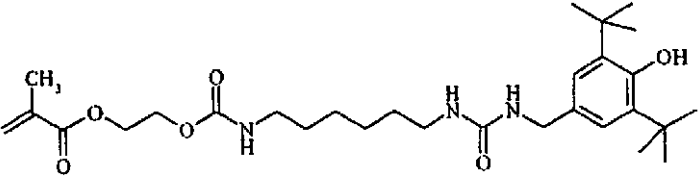
5 Los ejemplos típicos de inhibidores de polimerización fenólicos polimerizables, de acuerdo con la presente invención, se dan en la Tabla 8, sin limitarse a los mismos.

Tabla 8

Estabilizador-1	
Estabilizador-2	
Estabilizador-3	
Estabilizador-4	

Estabilizador-5	
Estabilizador-6	
Estabilizador-7	
Estabilizador-8	
Estabilizador-9	

Estabilizador-10	 <chem>Oc1ccc(NC(=O)C=C)cc1</chem>
Estabilizador-11	 <chem>CC(C)(C)c1ccc(cc1C(C)(C)C)C(C)CNC(=O)C=C</chem>
Estabilizador-12	 <chem>CC(C)(C)c1ccc(cc1C(C)(C)C)CCCCOC(=O)CC=C</chem>
Estabilizador-13	 <chem>CC(C)(C)c1ccc(cc1C(C)(C)C)C1OC(COC1=O)C(=O)C=C</chem>

Estabilizador-14	
Estabilizador-15	
Estabilizador-16	

Aunque la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización puede reducir la sensibilidad de la tinta al curado, se prefiere determinar la cantidad capaz de evitar la polimerización antes de la mezcla. La cantidad de un

5 inhibidor de polimerización es preferiblemente menor del 5% en peso, más preferiblemente menor del 3% p de la tinta total.

Tensioactivos

El tensioactivo o tensioactivos pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos o zwitteriónicos, y normalmente se añaden en una cantidad total menor

10 del 20% en peso, basado en el peso total de la tinta de chorro, y particularmente en un total menor del 10% en peso basado en el peso total de la tinta de chorro.

Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos fluorados, sales de ácido graso, sales de éster de un alcohol superior, sales de alquilbenceno

15 sulfonato, sales de sulfosuccinato éster y sales de fosfato éster de un alcohol

superior (por ejemplo, dodecibenceno sulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico), aductos de óxido de etileno de un alcohol superior, aductos de óxido de etileno de un alquil fenol, aductos de óxido de etileno de un éster de ácido graso de alcohol polihídrico y aductos de acetilenglicol y óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, nonilfenil éter de polioxietileno, y SURFYNOL™ 104, 104H, 440, 465 y TG disponible en AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

Para tintas de chorro no acuosas los tensioactivos preferidos se seleccionan entre fluorotensioactivos (tales como hidrocarburos fluorados) y tensioactivos de silicona. Las siliconas son típicamente siloxanos, que pueden estar alcoxilados, modificados con poliéter, modificados con poliéter con funcionalidad hidroxilada, modificados con amina, modificados con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de los mismos. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo poldimetilsiloxanos.

En tintas de chorro curables por radiación puede usarse un compuesto fluorado o de silicona como un tensioactivo, sin embargo, se preferiría un tensioactivo reticulable. Por lo tanto, se prefiere el uso de un monómero polimerizable que tenga efectos superficialmente activos, por ejemplo copolímeros de poliacrilato, acrilatos modificados con silicona, metacrilatos modificados con silicona, siloxanos acrilatados, siloxanos modificados con acrílico o modificados con poliéter, acrilatos fluorados y metacrilatos fluorados; siendo estos acrilatos mono-, di-, tri- o (met)acrilatos de mayor funcionalidad.

Los tensioactivos se conocen para su uso en tintas de chorro para reducir la tensión superficial de la tinta y reducir el ángulo de contacto sobre el sustrato, es decir, mejorar la humectación del sustrato con la tinta. Por otro lado, el fluido eyectable debe satisfacer unos criterios de rendimiento estrictos para poder eyectarlo adecuadamente con alta precisión, fiabilidad y durante un periodo de tiempo prolongado. Para conseguir tanto la humectación del sustrato con la tinta como un alto rendimiento de eyección, típicamente, la tensión superficial de la tinta se reduce mediante la adición de uno o más tensioactivos. En el caso de tintas de chorro curables, sin embargo, la tensión superficial de la tinta de chorro no sólo está determinada por la cantidad y tipo de tensioactivo, sino también por los compuestos polimerizables, los dispersantes poliméricos y otros aditivos en la composición de tinta.

Dependiendo de la aplicación puede usarse un tensioactivo con una tensión superficial dinámica alta, baja o intermedia. Se sabe en general que los

tensioactivos de silicona tienen bajas tensiones superficiales dinámicas, mientras que se conocen tensioactivos fluorados que tienen mayores tensiones superficiales dinámicas.

Los tensioactivos fluorados disponibles en el mercado útiles son, por ejemplo, la gama Zonil™ de fluorotensioactivos de DUPONT y la gama Fluorad™ de fluorotensioactivos de 3M. Otros tensioactivos fluorados se describen, por ejemplo, en el documento EP 1412438 A (3M).

Los tensioactivos de silicona a menudo se prefieren en las tintas de chorro curables, especialmente los tensioactivos de silicona reactivos, que pueden polimerizarse junto con los compuestos polimerizables durante la etapa de curado.

Los tensioactivos de silicona disponibles en el mercado útiles son, a menudo, tensioactivos de polisiloxano, especialmente polisiloxanos modificados con poliéter, preferiblemente con una o más funciones acrilato para hacerse polimerizables.

Los ejemplos de tensioactivos de silicona comerciales son aquellos suministrados por BYK CHEMIE GMBH (incluyendo Byk™-302, 307, 310, 331, 333, 341, 345, 346, 347, 348, UV3500, UV3510 y UV3530), aquellos suministrados por TEGO CHEMIE SERVICE (incluyendo Tego Rad™ 2100,2200N, 2250,2300,2500,2600 y 2700), Ebecril™ 350 un diacrilato de polisiloxano y Ebecril™ 1360 un hexaacrilato de polisiloxano de CYTEC INDUSTRIES BV y la serie Efka™-3000 (incluyendo Efka™-3232 y Efka™-3883) de EFKA CHEMICALS B.V.

Métodos de impresión a chorro

El método de impresión a chorro de acuerdo con la presente invención comprende la etapa de aplicar una capa, que tiene una composición como se ha definido anteriormente para el líquido o tinta curable, sobre un sustrato.

En una realización preferida del método de impresión a chorro, la capa aplicada es un imprimador blanco, que preferiblemente contiene un pigmento de dióxido de titanio. Los imprimadores blancos pueden usarse ventajosamente, por ejemplo, sobre sustratos transparentes para potenciar el contraste y la intensidad de las tintas a color. Las tintas curables blancas se usan entonces para la denominada “impresión superficial” o “impresión de revestimiento” para formar una imagen de reflexión sobre un sustrato transparente. En la impresión superficial, se forma un fondo blanco sobre un sustrato transparente que usa

una tinta blanca y, adicionalmente, sobre el mismo, se imprime una imagen a color, donde después se visualiza la imagen final formada desde la cara impresa. En la denominada impresión de revestimiento, una imagen a color se forma sobre un sustrato transparente usando tintas a color y después se aplica una tinta blanca sobre las tintas a color, y la imagen formada final se observa a través del sustrato transparente. En una realización preferida, una tinta de chorro de color se eyecta sobre una tinta de chorro blanca parcialmente curada. Si la tinta blanca sólo está parcialmente curada, se observa una humectabilidad mejorada de la tinta de color sobre la capa de tinta blanca. El curado parcial inmoviliza la tinta sobre la superficie del sustrato. Un ensayo rápido para verificar que la tinta de chorro blanca está parcialmente curada puede realizarse frotando con el dedo o con una tela a través de la superficie impresa, con lo que se observa si la tinta se corre o emborrona sobre la superficie.

En otra realización preferida del método de impresión a chorro, la capa aplicada es una capa incolora. Esta capa puede estar presente como un imprimador, por ejemplo para mejorar la adhesión de la imagen, o como una capa más externa, por ejemplo para mejorar el brillo de la imagen.

La capa anterior se aplica preferiblemente mediante una técnica de impresión seleccionada entre el grupo que consiste en impresión por chorro de tinta, impresión flexográfica, impresión por transferencia e impresión serigráfica.

Como alternativa, la capa anterior se aplica mediante una técnica de recubrimiento seleccionada entre el grupo que consiste en recubrimiento por inmersión, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por extrusión, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento con tolva deslizante y recubrimiento con cortina.

Medios de impresión a chorro

Los líquidos y tintas curables de acuerdo con la presente invención pueden eyectarse mediante uno o más cabezales de impresión, eyectando pequeñas gotas de tinta de una manera controlada a través de boquillas sobre una superficie receptora de tinta, que se está moviendo respecto al cabezal o cabezales de impresión.

Un cabezal de impresión preferido para el sistema de impresión por chorro de tinta es un cabezal piezoeléctrico. La impresión por chorro de tinta

piezoeléctrica está basada en el movimiento de un transductor cerámico piezoeléctrico cuando se aplica una tensión al mismo. La aplicación de una tensión cambia la forma del transductor cerámico piezoeléctrico en el cabezal de impresión creando un hueco que se llena después con tinta. Cuando la
5 tensión se retira de nuevo, el cerámico se expande a su forma original, eyectando una gota de tinta desde el cabezal de impresión. Sin embargo, el procedimiento de impresión por chorro de tinta de acuerdo con la presente invención no se restringe a la impresión por chorro de tinta piezoeléctrica. Pueden usarse otros cabezales de impresión de chorro de tinta e incluyen
10 diversos tipos tales como tipo continuo y tipo goteo térmico, electrostático y acústico, según la demanda.

A altas velocidades de impresión, las tintas deben eyectarse fácilmente desde los cabezales de impresión, lo que supone numerosas restricciones sobre las propiedades físicas de la tinta, por ejemplo una baja viscosidad a la
15 temperatura de eyección, que puede variar de 25°C a 110°C, una energía superficial tal que la boquilla del cabezal de impresión pueda formar las gotas necesariamente pequeñas, una tinta homogénea capaz de conversión rápida a un área impresa seca,.....

El cabezal de impresión por chorro de tinta normalmente se desplaza
20 hacia atrás y hacia delante en una dirección transversal, a través de la superficie receptora de tinta en movimiento. A menudo, el cabezal de impresión por chorro de tinta no imprime en su camino hacia atrás. Se prefiere la impresión bidireccional para obtener una capacidad de producción por área alta. Otro método de impresión preferido es mediante un “proceso de impresión
25 de un solo paso”, que pueden realizarse usando cabezales de impresión por chorro de tinta de ancho de página o múltiples cabezales de impresión por chorro de tinta, desplazados, que cubren toda la anchura de la superficie receptora de tinta. En un proceso de impresión de un solo paso, los cabezales de impresión de chorro de tinta normalmente permanecen estacionarios y la
30 superficie receptora de tinta se transporta bajo los cabezales de impresión por chorro de tinta.

Medios de curado

Los líquidos y tintas curables de acuerdo con la presente invención pueden curarse exponiéndolos a radiación actínica, por curado térmico y/o por
35 curado con haz de electrones. Los líquidos y tintas curables que comprenden

un fotoiniciador con impedimentos para la difusión se curan preferiblemente por curado por radiación, más preferiblemente por radiación ultravioleta. Los líquidos curables y tintas que no comprenden iniciador se curan mediante curado con haz de electrones.

5 Los medios de curado pueden disponerse en combinación con el cabezal de impresión de la impresora de chorro de tinta, desplazándose con la misma, de manera que el líquido curable se exponga a radiación por curado muy poco después de haberlo eyectado.

10 En dicha disposición, puede ser difícil proporcionar una fuente de radiación suficientemente pequeña conectada a y que se desplaza con el cabezal de impresión. Por lo tanto, puede emplearse una fuente de radiación fija, estática, por ejemplo una fuente de curado con luz UV, conectada a la fuente de radiación mediante un medio conductor de radiación flexible, tal como un haz de fibra óptica o un tubo flexible internamente reflectante.

15 Como alternativa, la radiación actínica puede suministrarse desde una fuente fija al cabezal de radiación, mediante una disposición de espejos, incluyendo un espejo sobre el cabezal de radiación.

20 La fuente de radiación dispuesta para que no se mueva con el cabezal de impresión, puede ser también una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente a través de la superficie receptora de tinta a curar y adyacente a la trayectoria transversal del cabezal de impresión de manera que las filas posteriores de imágenes formadas por el cabezal de impresión se hacen pasar, paso a paso o continuamente, por debajo de dicha fuente de radiación.

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

35 La radiación UV generalmente se clasifica como UV-A, UV-B y UV-C como sigue:

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

Adicionalmente, es posible curar la imagen usando consecutiva o
5 simultáneamente dos fuentes de luz de diferente longitud de onda o
iluminancia. Por ejemplo, la primera fuente de UV puede seleccionarse para
que sea rica en UV-C, en particular en el intervalo de 260 nm-200 nm. La
segunda fuente de UV puede ser rica en UV-A, por ejemplo una lámpara
dopada con galio o una lámpara diferente de UV-A y UV-B. Se ha encontrado
10 que el uso de dos fuentes de UV tiene ventajas, por ejemplo, una velocidad de
curado rápida.

Para facilitar el curado, la impresora de chorro de tinta a menudo incluye
una o más unidades de agotamiento de oxígeno. Las unidades de agotamiento
de oxígeno ponen una capa de hidrógeno u otro gas relativamente inerte (por
15 ejemplo, CO₂), con una posición ajustable y una concentración de gas inerte
ajustable, para reducir la concentración de oxígeno en el entorno de curado.
Los niveles de oxígeno residual normalmente se mantienen tan bajos como 200
ppm, aunque generalmente están en el intervalo de 200 ppm a 1200 ppm.

El curado térmico puede realizarse a modo de imagen mediante el uso
20 de un cabezal térmico, una aguja térmica, estampado en caliente, un rayo
láser, etc. Si se usa un rayo láser, entonces preferiblemente se usa un láser
infrarrojo en combinación con un tinte infrarrojo en la tinta curable.

Cuando se emplean haces de electrones, la cantidad de exposición del
haz de electrones mencionado anteriormente se controla preferiblemente para
25 que esté en el intervalo de 0,1-20 Mrad. Una cantidad de exposición de menos
de 0,1 Mrad no da como resultado un curado suficiente de los líquidos y tintas
curables. Una cantidad de exposición de más de 20 Mrad no se prefiere porque
es capaz de evitar el deterioro de los soportes que se deterioran,
especialmente papel y cierto tipo de plásticos. Están aceptados como sistemas
30 de exposición a haz de electrones, por ejemplo, un sistema de exploración, un
sistema de rayo de cortina, y un sistema de rayo ancho. La tensión de
aceleración apropiada durante la exposición del haz de electrones es de 100-
300 kV. La ventaja más importante del uso de un sistema de exposición de haz
de electrones, comparado con la exposición a radiación ultravioleta, es que
35 para la impresión sobre juguetes y materiales de envasado de alimentos,

pueden usarse líquidos y tintas curables que carecen de un iniciador. De esta manera, no pueden ocurrir problemas toxicológicos debido a la extracción del iniciador.

Preparación de tintas curables

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

10 Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, una mezcladora planetaria, un disolvedor, y una Mezcladora Universal Dalton. Los aparatos de mezcla y dispersión adecuados son molino de bolas, molino de perlas, molino coloidal, un dispersador de alta velocidad, dobles rodillos, un molino de bolas pequeñas, un acondicionador de pintura, y triples rodillos. Las dispersiones pueden prepararse también usando energía
15 ultrasónica.

Pueden usarse muchos tipos de materiales diferentes como medio de molienda, tal como vidrios, cerámicos, metales y plásticos. En una realización preferida, el medio de molienda puede comprender partículas, preferiblemente de forma sustancialmente esférica, por ejemplo perlas que consisten
20 básicamente en una resina polimérica o perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio.

En el proceso de mezcla, molienda y dispersión, cada proceso se realiza con refrigeración para evitar la acumulación de calor, tanto como sea posible, en condiciones de luz en las que la radiación actínica se ha excluido
25 sustancialmente.

La tinta de chorro puede contener más de un pigmento, y puede prepararse usando dispersiones diferentes para cada pigmento o, como alternativa, diversos pigmentos pueden mezclarse y co-molerse en la preparación de la dispersión.

30 El proceso de dispersión puede realizarse en un modo continuo, discontinuo o semi-continuo.

Las cantidades y proporciones preferidas de los ingredientes de la molienda del molino variarán ampliamente, dependiendo de los materiales específicos y las aplicaciones pretendidas. Los contenidos de la mezcla de
35 molienda comprenden una molienda de molino y el medio de molienda. La

molienda de molino comprende el pigmento, el dispersante polimérico y un vehículo líquido. Para tintas de chorro, el pigmento normalmente está presente en la molienda de molino del 1 al 50% p, excluyendo el medio de molienda. La proporción en peso de pigmentos respecto al dispersante polimérico es 20:1 a 1:2.

El tiempo de molienda puede variar ampliamente y depende del pigmento, medios mecánicos y condiciones de residencia seleccionados, el tamaño de partícula inicial y final deseado, etc. En la presente invención, pueden prepararse dispersiones de pigmento con un tamaño de partícula medio menor de 100 nm.

Una vez completada la molienda, el medio de molienda se separa del producto particulado molido (en forma seca o como dispersión líquida), usando técnicas de separación convencionales, tales como filtración, tamizado a través de un tamiz de malla y similares. A menudo, el tamiz se construye dentro del molino, por ejemplo, para un molino de bolas. El concentrado de pigmento molido preferiblemente se separa del medio de molienda por filtración.

En general, es deseable preparar las tintas de chorro en forma de una molienda de molino concentrada, que posteriormente se diluye a la concentración apropiada para su uso en el sistema de impresión por chorro de tinta. Esta técnica permite la preparación de una mayor cantidad de tinta pigmentada a partir del equipo. Por dilución, la tinta de chorro se ajusta a la viscosidad deseada, tensión superficial, color, tonalidad, densidad de saturación y cubrimiento del área impresa para una aplicación particular.

EJEMPLOS

25 Materiales

Todos los materiales usados en los siguientes ejemplos estaban fácilmente disponibles en fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica), a menos que se especifique otra cosa. El agua usada era agua desionizada.

30 RT355D es una abreviatura para Magenta RT-355-D de Cinquasia™, un pigmento de quinacridona, disponible en CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

PY150 es una abreviatura usada para Amarillo LA2 de Chromophthal™, un Pigmento Amarillo I.C. 150 de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

35 PY150-2 es una abreviatura usada para el Pigmento Amarillo E4GN-GT, un Pigmento Amarillo I.C. 150 de LANXESS.

PB15:4 es una abreviatura usada para Azul P-BFS de Hostaperm™, un Pigmento Azul I.C. 15:4 de Clariant.

S35000 es una abreviatura usada para 35000 SOLSPERSE™, un hiperdispersante de polietilenimina-poliéster de NOVEON.

5 S39000 es una abreviatura usada para SOLSPERSE™ 39000, un hiperdispersante de polietilenimina-poliéster de NOVEON.

S35000-SOL es una solución al 30% de S35000 en VEEA.

S39000-SOL es una solución al 30% de S39000 en VEEA.

10 DB162 es una abreviatura usada para el dispersante polimérico Disperbyk™ 162 disponible en BYK CHEMIE GMBH en el que la mezcla disolvente de 2-metoxi-1-metiletilacetato, xileno y n-butilacetato se retiró.

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

DPGDA es dipropilenglicoldiacrilato de SARTOMER.

15 SR489 es acrilato de tridecilo de SARTOMER.

M600 es hexaacrilato de dipentaeritritol y una abreviatura para Miramer™ M600 disponible en RAHN AG.

M4004 es tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado (PPTTA) disponible en RAHN AG.

20 SR399LV es un pentaacrilato de dipentaeritritol de baja viscosidad y una abreviatura para Sartomer™ 399LV disponible en SARTOMER.

MVE es monoviniléter de etilenglicol disponible en BASF.

DVE es diviniléter de trietilenglicol disponible en BASF.

MMA es N-decilmetacrilato disponible en ABCR GMBH.

25 DMA es dimetacrilato de tetraetilenglicol y la abreviatura para Sartomer™ 209 disponible en SARTOMER.

DAET es Bis(b-aliloxietil)éter disponible en PFALTZ & BAUER.

DAES es succinato de dialilo disponible en ALDRICH.

30 SR256 es acrilato de 2-(2-etoxi etoxi)etilo y una abreviatura para SARTOMER™ SR256 disponible en SARTOMER.

Succinato de acriloloxietilo disponible en ALDRICH.

Irgacure™ 127 es 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona, un fotoiniciador disponible en CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

35 Darocur™ ITX es 2-isopropil isotioxantona, un fotoiniciador disponible en

CIBAA SPECIALTY CHEMICALS.

Darocur™ 1173 es 2-hidroxi-2-metilpropiofenona, un fotoiniciador disponible en CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

5 KIP150 es oligo[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]propanona] y una abreviatura para ESA-CURE™ KIP150 disponible en LAMBERTI.

Genopol™ TX1 es un derivado de tioxantona polimérico, útil como un fotoiniciador, disponible en RAHN AG.

Genopol™ AB1 es un derivado de aminobenzoato polimérico, útil como un sinergista para composiciones curables por UV disponible en RAHN AG.

10 Tegosal es una solución al 1% p de TEGO™ Rad 2100 en VEEA, TEGO™; Rad 2100 es un tensioactivo disponible en TEGO CHEMIE SERVICES GMBH.

Byksol es una solución al 1% p de Byk™-333 en VEEA, Byk™-333 es un tensioactivo disponible en BYK CHEMIE GMBH.

15 BHT es una abreviatura para 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, disponible en ALDRICH CHEMICAL CO.

MPH es una abreviatura para 4-metoxifenol, disponible en ALDRICH CHEMICAL CO.

Genorad™ 16 es un inhibidor de polimerización de RAHN AG.

20 PET100 es un sustrato de PET no sustituido de 100 µm con un lado posterior que tiene una capa antibloqueo con propiedades antiestáticas disponible en AGFA-GEVAERT N.V. como P100C PLAIN/ABAS.

Métodos de medición

1. Nivel de TDE

25 El nivel de TDE representa la cantidad de extraíbles volátiles por desorción térmica. La cantidad de extraíbles volátiles se determina sobre recubrimientos totalmente curados por un método de desorción térmica directa, es decir, sin preparación de la muestra. El recubrimiento totalmente curado sobre un sustrato de PET100 que tiene una capa de refuerzo se analizó con un
30 Sistema de Termodesorción Gerstel™ TDS2 de Gerstel Gmbh & Co. KG usando como condiciones operativas: 1,54 cm² del recubrimiento curado se analizaron durante 10 minutos a 150°C con evaluación por CG en línea de la intensidad de pico para los componentes desorbidos. El programa del horno se ajustó a 40°C durante 30 segundos, seguido de un aumento de temperatura a
35 una velocidad de 15°C/minuto hasta 300°C y manteniendo la muestra a 300°C

durante 5 minutos. La columna cromatográfica era una columna Db1 de J&W (30m x 0,32 mm, espesor de película 1 μ m); el gas portador era He a un caudal de 2 ml/min. Los compuestos desorbidos se quedaron atrapados en un TenaxTA a -60°C.

5 El revestimiento de refuerzo en el sustrato de PET100 contenía compuestos volátiles incluyendo NMP. La cantidad de NMP detectada se usó como un patrón interno para calcular la cantidad de compuestos volátiles a partir del recubrimiento curado, expresada en ppm (μ g de compuesto extraíble por g de líquido curable). La cantidad de compuestos volátiles del recubrimiento curado se obtiene por sustracción de la cantidad de compuestos volátiles del sustrato PET100 a partir de la cantidad total de compuestos volátiles del recubrimiento curado y el sustrato PET100. Esta cantidad depende en gran medida de la composición del líquido curable. La escala de evaluación usada para los ejemplos se da mediante la Tabla 9.

15

Tabla 9

Cantidad total de componentes desorbidos del recubrimiento curado	Evaluación
> 5.000 ppm	mala
> 3.000 ppm	pobre
1.000-3.000 ppm	aceptable
< 1.000 ppm	buena
< 500 ppm	muy buena

3. Olor

El olor se evaluó mediante un panel de tres personas con su nariz.

4. Grado de curado

20 El grado de curado se ensaya sobre un recubrimiento inmediatamente después del curado con luz UV. El recubrimiento curado se frota mediante una punta-Q. Cuando la superficie no se daña, el recubrimiento está totalmente curado. Cuando algo del recubrimiento curado puede dañarse, el recubrimiento sólo está parcialmente curado. Cuando todo el recubrimiento curado se daña, el recubrimiento no está curado.

25 5. Viscosidad

La viscosidad de las formulaciones se midió usando un viscosímetro Brookfield DV-II+ a 25°C, a 3 rotaciones por minuto (RPM) usando un EG CPE 40. Una viscosidad de menos de 50 mPa.s se consideró adecuada para la

impresión por chorro de tinta.

6. Fragilidad

La fragilidad se ensaya en un recubrimiento después de curar totalmente el recubrimiento con luz UV con una atmósfera inertizante de nitrógeno. La
5 composición curable se recubre sobre una película de PET transparente. Después del curado, el recubrimiento curado se dobla. Las capas quebradizas se desprenden en partes del soporte, mientras que los recubrimientos flexibles permanecen sin daños.

7. Tamaño de partícula medio

10 El tamaño de partícula medio de las dispersiones de pigmento se determinó mediante espectroscopía de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nanómetros con un láser HeNe 4 mW sobre una muestra diluida de la dispersión de pigmento. El analizador del tamaño de partícula usado era un Malvern™ Nano-S disponible en Goffin-Meyvis.

15 La muestra se preparó por adición de una gota de dispersión a una cubeta que contenía 1,5 ml de acetato de etilo y se mezcló hasta que se obtuvo una muestra homogénea. El tamaño de partícula medido es el valor medio de 3 mediciones consecutivas que consisten en 6 ensayos de 20 segundos.

8. Estabilidad de la composición curable

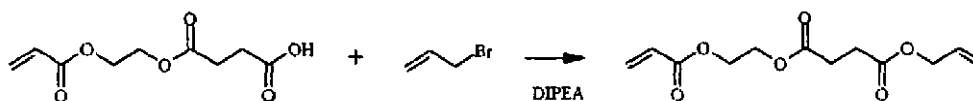
20 La estabilidad de la composición curable se evaluó comparando la viscosidad de la composición preparada recientemente y la viscosidad después de un tratamiento térmico de 6 días a 83°C. Las composiciones muy inestables se hicieron sólidas tras este tratamiento térmico. Las composiciones muy estables tienen una viscosidad que tiene un aumento de viscosidad limitado al
25 25% de la composición reciente. Como éste es un ensayo muy severo, las composiciones se consideran estables cuando la formulación no solidifica en absoluto (ni siquiera parcialmente) después del tratamiento térmico.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la síntesis de compuestos polimerizables A
30 adecuados para tintas curables de acuerdo con la presente invención. Los ejemplos se dan para diferentes tipos de compuestos polimerizables.

Compuesto polimerizable PC-1.

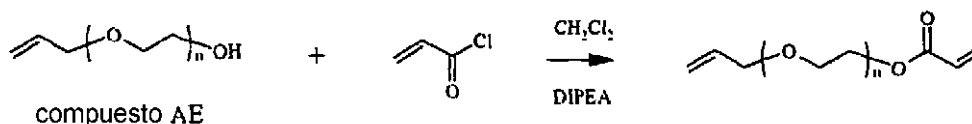
La síntesis del acrilato de alil éster, compuesto PC-1, transcurrió de acuerdo con el siguiente esquema:



Se disolvieron 30 g (0,14 mol) de succinato de acrililoxietilo en 150 ml de acetona. Se añadieron 28 ml (0,16 mol) de diisopropil etil amina y 20 mg de BHT. Se añadieron 20 g de (0,16 mol) de bromuro de alilo y la mezcla se calentó a reflujo durante dos horas. El disolvente se retiró a presión reducida y el residuo se volvió a disolver en 200 ml de cloruro de metileno. La fracción de cloruro de metileno se extrajo dos veces con 150 ml de NaOH 1 N, una vez con 150 ml de agua y dos veces con 150 ml de HCl 1 N. La fracción orgánica se secó sobre MgSO₄, se añadieron 30 mg de BHT y el disolvente se retiró a presión reducida. PC-1 se purificó en una columna Merck SVP D40 (Si60 15-40 μm, 90 g) usando una elución por gradiente en etapas, desde cloruro de metileno/hexano 30/70 hasta cloruro de metileno (15 minutos isocrático 30/70, inmediatamente seguido de 34 minutos de 100% de cloruro de metileno) usando un caudal de 40 ml/min. Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente. Se aislaron 16,6 g de PC-1.

Compuestos polimerizables PC-2, PC-3 y PC-4

Todos los acrilatos de alil éter PC-2, PC-3 y PC-4 se prepararon de la misma manera, de acuerdo con el siguiente esquema:



Se disolvieron 0,14 g del alil éter apropiado (= compuesto AE) en 100 ml de cloruro de metileno. Se añadieron 29,3 ml (0,17 mol) de diisopropil etil amina en 30 ml de cloruro de metileno. Una solución de 14,5 ml (15,93 g, 0,17 mol) de cloruro de acrilóilo en 20 ml de cloruro de metileno se añadió gota a gota, mientras la temperatura se mantenía entre 10 y 20°C. La reacción se dejó continuar durante una hora y media. La mezcla de reacción se extrajo tres veces con 100 ml de NaOH 2 N, una vez con 100 ml de agua y dos veces con 100 ml de HCl 2 N. La fracción orgánica se secó sobre MgSO₄, se añadieron 20 mg de BHT y el disolvente se evaporó a presión reducida.

Para el compuesto polimerizable PC-2, el compuesto AE (n=4) se preparó de acuerdo con Perret-Aebi et al., *Angewandte Chemie, International Edition* (2004), 43(34), 4482-4485. PC-2 se purificó en una columna Merck SVP D40 (Si60 15-40 μm, 90 g) usando cloruro de metileno como eluyente a un

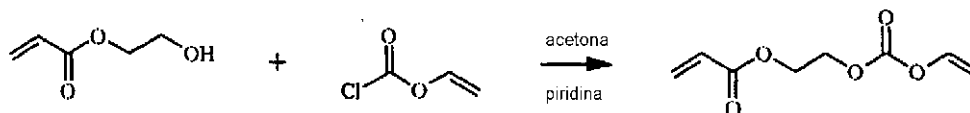
caudal de 40 ml/min. Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente. Se aislaron 17,25 g del compuesto polimerizable PC-2.

Para el compuesto polimerizable PC-3, el compuesto AE (n=2) estaba disponible en FLRUA. El compuesto polimerizable PC-3 se purificó en un sistema Prochrom LC80, usando sílice esférica Kromasil 60A de 10 μm . Se usó una elución en gradiente de cloruro de metileno al 100% a cloruro de metileno/metanol 95/5 durante 26 minutos, a un caudal de 150 ml/min. Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente.

Para el compuesto polimerizable PC-4, el compuesto AE (n=1) estaba disponible en ALDRICH. El compuesto polimerizable PC-4 se purificó en una columna Merck SVP D40 (Si60 15-40 μm , 90 g) usando una elución por gradiente en etapas desde cloruro de metileno al 100% hasta cloruro de metileno/metanol 99/1 (25 min de elución isocrática con cloruro de metileno al 100%, seguido inmediatamente de elución con cloruro de metileno/metanol 99/1). Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente.

Compuesto polimerizable PC-5

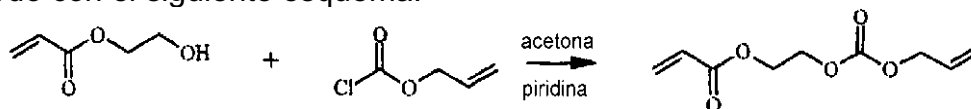
La síntesis del acrilato de vinil carbonato, compuesto PC-5, transcurrió de acuerdo con el siguiente esquema:



Se disolvieron 5 g (43 mmol) de acrilato de hidroxietilo en 40 ml de acetona. Se añadieron 20 mg de BHT y la mezcla de reacción se enfrió a 10°C. Se añadieron 3,5 ml (43 mmol) de piridina, seguido de la adición gota a gota de 4,6 g (43 mmol) de cloroformiato de vinilo, mientras la temperatura de reacción se mantenía por debajo de 12°C. Se permitió que la reacción continuara durante 2 horas a temperatura ambiente. El clorhidrato de piridina precipitado se retiró por filtración y el disolvente se retiró a presión reducida. El residuo se disolvió en 100 ml de acetato de etilo y se extrajo dos veces con 50 ml de HCl 0,1 N. La fracción orgánica se secó sobre MgSO_4 y se evaporó a presión reducida. El compuesto polimerizable PC-5 se purificó en un sistema Prochrom LC80, usando sílice esférica Kromasil 60A de 10 μm . Se usó cloruro de metileno como eluyente a un caudal de 150 ml/min. Se añadieron 10 mg de BHT, antes de la evaporación del eluyente. Se aislaron 2,9 g del compuesto polimerizable PC-5.

Compuesto polimerizable PC-6

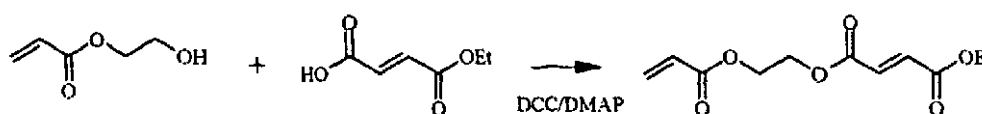
La síntesis del acrilato de alil carbonato, compuesto PC-6, transcurrió de acuerdo con el siguiente esquema:



- 5 Se disolvieron 22 g (0,19 mol) de acrilato de hidroxietilo en 300 ml de acetona. Se añadieron 0,75 g de BHT y 15,4 ml (0,19 mol) de piridina y la mezcla de reacción se enfrió a 0°C. Se añadieron 22,7 g (0,19 mol) de cloroformiato de alilo, gota a gota, mientras la temperatura de reacción se mantuvo por debajo de 10°C. Se permitió que la reacción continuara durante 1
- 10 hora a temperatura ambiente. El clorhidrato de piridina precipitado se retiró por filtración y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se redisolvió en 200 ml de acetato de etilo y se extrajo dos veces con HCl 0,1 N. La fracción orgánica se secó sobre MgSO₄ y se evaporó a presión reducida. El compuesto polimerizable PC-6 se purificó en un sistema Prochrom LC80, usando sílice esférica Kromasil 60A de 10 μm. El cloruro de metileno se usó como eluyente a un caudal de 150 ml/min. Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente. Se aislaron 15 g del compuesto PC-6 polimerizable.

Compuesto polimerizable PC-9

- 20 La síntesis del compuesto acrilato de fumarato, PC-9, transcurrió de acuerdo con el siguiente esquema:

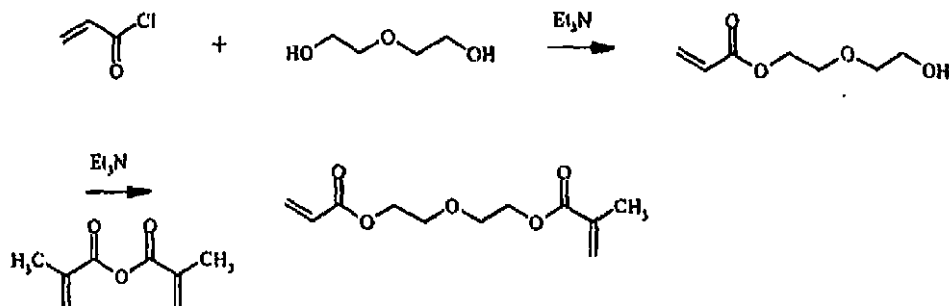


- 25 Se disolvieron 5 g (43 mmol) de acrilato de hidroxietilo, 20 mg de BHT y 7,4 g (52 mmol) de monometil éster de ácido fumárico en 100 ml de cloruro de metileno. La mezcla de reacción se enfrió a 0°C y se añadió una solución de 10,1 g (49 mmol) de DCC (=diciclohexil carbodiimida) y 1,9 g (17 mmol) de DMAP (=4-dimetilaminopiridina) en 30 ml de cloruro de metileno, mientras se mantenía la temperatura de reacción por debajo de 5°C. Se permitió que la reacción continuara durante 1 hora a 0°C, seguido de hora y media a
- 30 temperatura ambiente. La mezcla de reacción se enfrió a 0°C y la diciclohexilurea precipitada se retiró por filtración. El disolvente se evaporó a presión reducida y el compuesto polimerizable PC-9 se purificó en un sistema Prochrom LC80, usando sílice esférica Kromasil 60A de 10 μm. Se usó cloruro

de metileno como eluyente a un caudal de 150 ml/min. Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente. Se aislaron 3,46 g del compuesto polimerizable PC-9.

Compuestos polimerizables comparativos

5 Se sintetizó un monómero CM-1 de acuerdo con el siguiente esquema:



Monoacrilato de dietilenglicol

Se disolvieron 25 g (0,235 mol) de dietilenglicol en 150 ml de THF. Se añadieron 18 ml de (0,13 mol) de trietil amina, seguido de la adición gota a gota de 10,8 g (8 ml, 0,12 mol) de cloruro de acrilóilo. La temperatura de reacción se mantuvo por debajo de 30°C. Se permitió que la reacción continuara durante 2 horas a temperatura ambiente. El clorhidrato de trietilamina precipitado se retiró por filtración, se añadieron 100 mg de BHT y el disolvente se retiró a presión reducida. Se purificó monoacrilato de dietilenglicol en un sistema Prochrom LC80, usando sílice esférica Kromasil 60A de 10 μm. Se usó cloruro de metileno/acetato de etilo 60/40 como eluyente a un caudal de 200 ml/min. Se añadieron 60 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente. Se aislaron 9,4 g de monoacrilato de dietilenglicol.

Monómero comparativo CM-1:

20 Se disolvieron 8,1 g (51 mmol) de monoacrilato de dietilenglicol en M2. Se añadieron 40 g de cloruro de metileno, 7,7 ml (55 mmol) de trietil amina y 7,9 g (51 mmol) de anhídrido metacrílico. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 3 horas. El disolvente se evaporó a presión reducida y el monómero comparativo 1 se purificó en un sistema Prochrom LC80, usando sílice esférica Kromasil 60A 10 μm. Se usó cloruro de metileno/acetato de etilo 93/7 como eluyente a un caudal de 200 ml/min. Se añadieron 10 mg de BHT antes de la evaporación del eluyente. Se aislaron 6,5 g del monómero comparativo CM-1.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la influencia de los porcentajes en peso de los compuestos A, B y/o C en la composición polimerizable del líquido curable por radicales libres.

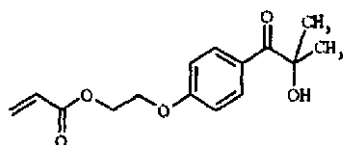
Preparación de los líquidos curables por radicales libres

5 Todos los líquidos curables por radicales libres COMP-1 a COMP-7 e INV-1 a INV-28 se prepararon de la misma manera de acuerdo con la Tabla 10.

La preparación se ejemplifica para el líquido de la invención INV-10. El líquido INV-10 se preparó mezclando 58,50 g de VEEA, 9,75 g de DPGDA, 29,25 g de M600 y 2,50 g de INI-C1, como la composición polimerizable, durante 20 minutos. Después se añadieron 30 mg de BYK333 como 10 tensioactivo a la composición polimerizable y el líquido curable por radicales libres obtenido se agitó durante 30 minutos. Todos los líquidos curables por radicales libres preparados contenían 30 mg de BYK333 y 2,50 g de fotoiniciador.

15 El compuesto INI-C1 es un fotoiniciador polimerizable que tiene un grupo acrilato. Por lo tanto, tiene que tenerse en cuenta como un compuesto B para calcular los porcentajes en peso de los compuestos A, B y C en la composición polimerizable del líquido curable por radicales libres. La Tabla 10 muestra los porcentajes en peso de todos los demás compuestos A, B y/o C en la 20 composición polimerizable, todos basados en el peso total de la composición polimerizable.

El fotoiniciador polimerizable INI-C1 se prepara de acuerdo con la síntesis descrita en el Ejemplo 2 del documento DE 3534645 A (MERCK PATENT GMBH).



INI-C1

25

En numerosos líquidos curables por radicales libres, por ejemplo los líquidos COMP-1 a COMP-5, los 2,50 g de fotoiniciador polimerizable INI-C1 se sustituyeron por 2,50 g del fotoiniciador bifuncional no polimerizable Irgacure™ 127 (= INI-A1 de la Tabla 4). En estos casos, la última columna de % p de INI- 30 C1 en la Tabla 10 permanece vacía.

Líquido	Compuesto A		Compuesto B		Compuesto C		INI-C1
	Tipo	%p	Tipo	% p	Tipo	% p	% p
COMP-1	VEEA	3,05	DPGDA	96,95	--	--	--
COMP-2	VEEA	27,29	DPGDA	72,71	--	--	--
COMP-3	VEEA	51,52	DPGDA	48,48	--	--	---
COMP-4	VEEA	75,76	DPGDA	24,24	--	--	---
COMP-5	VEEA	41,05	SR489	58,95	--	--	---
COMP-6	---	---	---	---	M600	97,50	2,50
COMP-7	VEEA	19,50	---	---	M600	78,00	2,50
INV-1	VEEA	100,00	--	--	---	--	--
INV-2	VEEA	78,32	SR489	21,68	---	---	---
INV-3	VEEA	79,48	DPGDA	20,52	---	---	---
INV-4	VEEA	53,63	---	---	M4004	43,87	2,50
INV-5	VEEA	79,48	---	---	SR399LV	20,52	---
INV-6	VEEA	79,48	---	---	M600	20,52	--
INV-7	VEEA	77,49	--	--	M600	20,01	2,50
INV-8	VEEA	63,38	---	---	M600	34,12	2,50
INV-9	VEEA	48,75	--	--	M600	48,75	2,50
INV-10	VEEA	58,50	DPGDA	9,75	M600	29,25	2,50
INV-11	VEEA	58,51	DPGDA	34,12	M600	4,87	2,50
INV-12	VEEA	58,50	DPGDA	37,05	M600	1,95	2,50
INV-13	VEEA	41,26	DPGDA	38,22	M600	20,52	--
INV-14	VEEA	39,00	DPGDA	29,25	M600	29,25	2,50
INV-15	VEEA	39,00	DPGDA	48,75	M600	9,75	2,50
INV-16	VEEA	29,25	DPGDA	51,19	M600	17,06	2,50
INV-17	VEEA	58,51	DPGDA	34,12	M4004	4,87	2,50
INV-18	VEEA	24,38	SR489	53,62	M600	19,50	2,50
INV-19	PC-4 VEEA	76,43 3,05	---	---	M600	20,52	--
INV-20	PC-4 VEEA	48,75 48,75	---	---	---	--	2,50
INV-21	PC-4	48,75	---	---	M600	48,75	2,50
INV-22	PC-4	63,38	---	---	M600	34,12	2,50
INV-23	PC-4	58,50	DPGDA	34,12	M600	4,88	2,50

Líquido	Compuesto A		Compuesto B		Compuesto C		INI-C1
	Tipo	%p	Tipo	% p	Tipo	% p	% p
INV-24	PC-1	76,43	---	---	M600	20,52	---
	VEEA	3,05					
INV-25	PC-1	48,75	DPGDA	48,75	---	---	2,50
INV-26	PC-1	48,75	---	---	M600	48,75	2,50
INV-27	PC-1	63,38	---	---	M600	34,12	2,50
INV-28	PC-1	39,00	DPGDA	48,75	M600	9,75	2,50

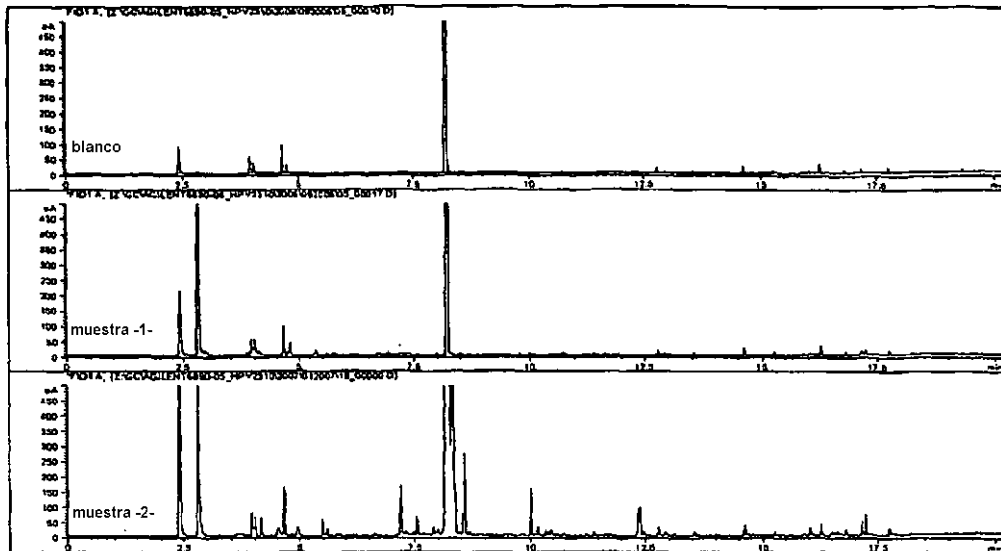
Preparación y evaluación de muestras curadas

Los líquidos curables por radicales libres COMP-1 a COMP-7 e INV-1 a INV-28 se recubrieron sobre un sustrato de PET100 usando un recubridor de barra y una barra de alambre de 10 μm . Cada muestra recubierta se curó usando un transportador Fusion DRSE-120, equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D), que transportaba las muestras dos veces bajo la lámpara UV en una cinta transportadora a una velocidad de 10 m/min. Las muestras se curaron en condiciones de inertización con nitrógeno. Antes de que la muestra recubierta se pusiera sobre la cinta transportadora, la muestra recubierta se montó sobre una placa metálica y encima de la placa se puso una estructura metálica de 1 cm de altura, con una ventana de cristal de cuarzo absorbedor de UV, de manera que se formó una cámara sellada con la muestra recubierta en su interior. Después, el aire atrapado en la cámara se sustituyó por gas nitrógeno, introduciendo gas nitrógeno puro en la cámara durante 30 segundos.

Se encontró que todas las muestras curadas se habían curado completamente. Cada una de las muestras curadas COMP-1 a COMP-7 e INV-1 a INV-28 se evaluaron después respecto a su cantidad de extraíbles volátiles y su fragilidad.

La diferencia entre las muestras curadas que tienen altas o bajas cantidades de extraíbles volátiles mediante desorción térmica es inmediatamente evidente a partir de los cromatogramas de desorción térmica obtenidos, como se ilustra a continuación. El cromatograma superior "blanco" es el cromatograma de desorción térmica del sustrato de PET100 que posee una capa de refuerzo, el cromatograma intermedio "muestra-1" representa el cromatograma obtenido para la muestra curada del líquido INV-6 y el

cromatograma inferior “muestra-2” representa el cromatograma obtenido para la muestra curada del líquido COMP-6.



Todos los resultados se muestran en la Tabla 11

5

Tabla 11

Muestra curada de	Nivel de TDE	Viscosidad	Fragilidad de la tinta curada
COMP-1	malo	OK	OK
COMP-2	malo	OK	OK
COMP-3	malo	OK	OK
COMP-4	pobre	OK	OK
COMP-5	pobre	OK	OK
COMP-6	muy bueno	demasiado alta	muy frágil
COMP-7	pobre	demasiado alta	muy frágil
INV-1	muy bueno	OK	OK
INV-2	bueno	OK	OK
INV-3	bueno	OK	OK
INV-4	muy bueno	OK	OK
INV-5	muy bueno	OK	OK
INV-6	muy bueno	OK	OK
INV-7	muy bueno	OK	OK
INV-8	bueno	OK	OK
INV-9	bueno	OK	OK

Muestra curada de	Nivel de TDE	Viscosidad	Fragilidad de la tinta curada
INV-10	muy bueno	OK	OK
INV-11	muy bueno	OK	OK
INV-12	muy bueno	OK	OK
INV-13	bueno	OK	OK
INV-14	muy bueno	OK	OK
INV-15	muy bueno	OK	OK
INV-16	muy bueno	OK	OK
INV-17	muy bueno	OK	OK
INV-18	muy bueno	OK	OK
INV-19	muy bueno	OK	OK
INV-20	bueno	OK	OK
INV-21	muy bueno	OK	OK
INV-22	muy bueno	OK	OK
INV-23	muy bueno	OK	OK
INV-24	bueno	OK	OK
INV-25	bueno	OK	OK
INV-26	muy bueno	OK	OK
INV-27	muy bueno	OK	OK
INV-28	bueno	OK	OK

A partir de la Tabla 11, queda claro que los porcentajes en peso de los compuestos A, B y/o C en la composición polimerizable del líquido curable por radicales libres determina la cantidad de extraíbles volátiles, incluso cuando se usan fotoiniciadores con impedimentos para la difusión y no están presentes otros compuestos volátiles.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra que la adición de una gran cantidad de compuesto polimerizable, que no está dentro de la definición de los compuestos A, B o C, no conduce a líquidos curables que presenten una baja cantidad de extraíbles después del curado.

Preparación de líquidos curables por radicales libres

Todos los líquidos curables por radicales libres COMP-8 a COMP-11 e

INV-29 se prepararon de la misma manera mezclando 67,0 g de VEEA, 20,0 g de un segundo monómero de acuerdo con la Tabla 12, 2,5 g de Irgacure™ 127, 2,5 g de Genopol™ TX1, 5,0 g de Genopol™ AB1 y 3,0 g de BYKSOL. El líquido curable por radicales libres se agitó durante 30 minutos.

- 5 La composición polimerizable de los líquidos curables por radicales libres COMP-8 a COMP-11 e INV-29 consistía en un 77,8% p del compuesto A (VEEA) y un 22,2% p del segundo monómero, basado en el peso total de la composición polimerizable.

Preparación y evaluación de las muestras curadas

- 10 Las muestras totalmente curadas de los líquidos curables por radicales libres COMP-8 a COMP-11 e INV-29 se prepararon exactamente de la misma manera descrita anteriormente.

EJEMPLO 2.

- 15 La cantidad de extraíbles volátiles se determinó por desorción térmica y se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12

Muestras curadas de	Segundo monómero	Nivel de TDE
COMP-8	MVE	malo
COMP-9	DVE	malo
COMP-10	MMA	malo
COMP-11	DMA	malo
INV-29	SR399LV	bueno

La Tabla 12 muestra que la sustitución de SR399LV (compuesto C) por viniléteres no acrilatados, o metacrilatos, ya no da un buen nivel de TDE.

- 20 EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra que es necesario que los grupos polimerizables G1 y G2 sean parte del mismo compuesto polimerizable A y que el compuesto polimerizable A no puede sustituirse por dos compuestos polimerizables, uno que tenga uno o más grupos G1 y el otro que tenga uno o más grupos G2.

- 25 Preparación de líquidos curables por radicales libres

Todos los líquidos curables por radicales libres COMP-12 a COMP-15 se prepararon de la misma manera que en el EJEMPLO 3, pero usando compuestos de acuerdo con la Tabla 13.

Tabla 13

% p del compuesto	COMP-12	COMP-13	COMP-14	COMP-15
SR256	37,25	37,25	---	---
MVE	37,25	---	---	---
DVE	---	37,25	---	---
DPGDA	---	---	37,25	37,25
DAET	---	---	37,25	---
DAES	---	---	---	37,25
SR399LV	20,00	20,00	---	---
M600	---	---	20,00	20,00
Irgacure™ 127	2,50	2,50	2,50	2,50
BYKSOL	3,00	3,00	3,00	3,00

Preparación y evaluación de las muestras curadas

- 5 Las muestras recubiertas de los líquidos curables por radicales libres COMP-12 a COMP-15 se prepararon y curaron exactamente de la misma manera que la descrita en el EJEMPLO 2.

10 El grado de curado se determinó para cada una de las muestras curadas de los líquidos curables por radicales libres, COMP-12 a COMP-15. Solamente las muestras curadas de los líquidos curables por radicales libres COMP-13 y COMP-14 parecían estar totalmente curadas. Sin embargo, la muestra curada de COMP-13 presentaba un olor fuerte. Por lo tanto, sólo se determinó la cantidad de extraíbles volátiles por desorción térmica para la muestra curada de COMP-14.

15

Tabla 14

Muestra curada de	Monómero 1	Monómero 2	Grado de curado	Nivel de TDE
COMP-12	monoacrilato	monoviniléter	parcialmente curado	---
COMP-13	diacrilato	diviniléter	totalmente curado	---
COMP-14	diacrilato	dialiléter	totalmente curado	malo

Muestra curada de	Monómero 1	Monómero 2	Grado de curado	Nivel de TDE
COMP-15	diacrilato	dialiléster	parcialmente curado	---

Los resultados en la Tabla 14 pueden compararse mejor con el resultado obtenido con el líquido INV-5 en el EJEMPLO 2 para las muestras curadas del COMP-12 y el COMP-13, con el líquido INV-19 en el EJEMPLO 2 para la muestra curada del COMP-14 y con el líquido INV-24 en el EJEMPLO 2 para la muestra curada del COMP-15.

Debe quedar claro a partir de los resultados de COMP-12 y COMP-13 que el grupo viniléter y el grupo acrilato tienen que estar presentes en la misma molécula. Puede llegarse a la misma conclusión para combinar un grupo acrilato y un grupo aliléter en una molécula y para combinar un grupo acrilato y un grupo aliléster en una molécula.

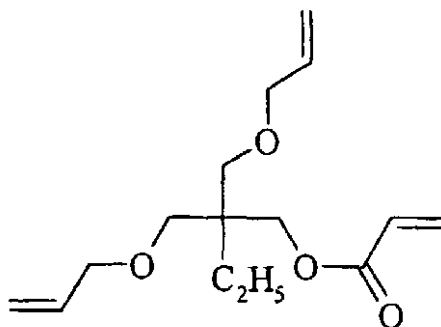
EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra que el compuesto polimerizable A puede contener más de un grupo G1 o G2.

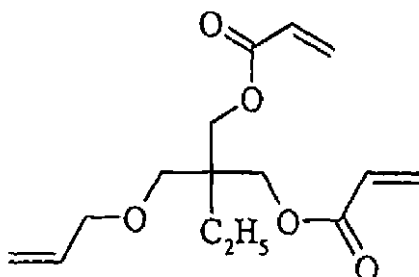
15 Preparación de los líquidos curables por radicales libres

Todos los líquidos curables por radicales libres COMP-16 a COMP-18 e INV-30 a INV-34 se prepararon de la misma manera mezclando 74,5 g de un monómero X de acuerdo con la Tabla 15, 20,0 g de M600 y 2,5 g de Irgacure™ 127 y 3,0 g de BYKSOL. Los líquidos curables por radicales libres se agitaron durante 30 minutos.

Monómero ADAE:



Monómero DAAE:



Preparación y evaluación de las muestras curadas

Las muestras recubiertas de los líquidos curables por radicales libres COMP-16 a COMP-18 e INV-30 a INV-34 se prepararon y curaron exactamente de la misma manera que la descrita en el EJEMPLO 2.

El grado de curado se determinó para cada una de las muestras curadas. Sólo las muestras curadas de los líquidos curables por radicales libres COMP-17 y COMP-18 no pudieron curarse o sólo lo hicieron parcialmente y, por lo tanto, no se determinó la cantidad de extraíbles volátiles por desorción térmica. Los resultados se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15

Muestra curada de	Monómero X	Nº de grupos acrilato	Otros grupos		Grado de curado	Nivel de TDE
			Tipo	Nº		
COMP-16	DPGDA	2	---	0	totalmente curado	malo
COMP-17	DAET	0	aliléter	2	no curado	---
COMP-18	DAES	0	aliléster	2	parcialmente curado	---
INV-30	VEEA	1	viniléter	1	totalmente curado	muy bueno
INV-31	PC-4	1	aliléter	1	totalmente curado	muy bueno
INV-32	PC-1	1	aliléter	1	totalmente curado	bueno
INV-33	ADAE	1	aliléter	2	totalmente curado	bueno
INV-34	DAAE	2	aliléter	1	totalmente curado	muy bueno

A partir de la Tabla 15, queda claro que se observó una pequeña cantidad de extraíbles volátiles cuando el monómero satisfacía los requisitos de un compuesto polimerizable A de acuerdo con la presente invención.

EJEMPLO 6

- 5 Este ejemplo ilustra el efecto sobre las cantidades de extraíbles después del curado de tipo fotoiniciador usado en los líquidos curables por radiación.

Preparación de los líquidos curables por radicales libres

- 10 Todos los líquidos curables por radicales libres COMP-19 y COMP-20 e INV-35 a INV-42 se prepararon de la misma manera que en el EJEMPLO 3, pero usando los compuestos de acuerdo con la Tabla 16 y la Tabla 17.

Tabla 16

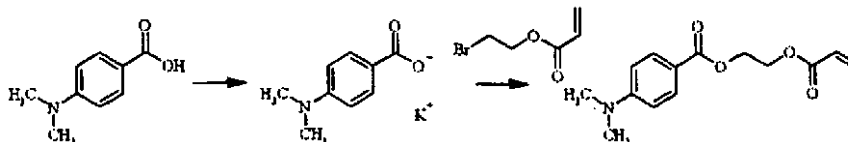
% p de:	COMP-19	COMP-20	INV-35	INV-36	INV-37
VEEA	74,50	74,50	74,50	74,50	74,50
SR399LV	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Darocur™ ITX	2,50	---	---	--	--
Darocur™ 1173	---	2,50	---	--	---
Irgacure™ 127	---	---	2,50	---	---
KIP150	---	---	---	2,50	---
INI-C1	---	---	---	---	2,50
BYKSOL	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00

Tabla 17

% p de:	INV-38	INV-39	INV-40	INV-41	INV-42
VEEA	72,00	67,00	62,00	67,00	67,00
SR399LV	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Irgacure™ 127	2,50	2,50	2,50	--	---
KIP150	---	---	---	5,00	2,50
INI-C1	---	---	---	---	2,50
Genopol™ TX1	2,50	2,50	2,50	---	--
Genopol™ AB1	--	5,00	---	5,00	5,00
COINI-1	--	---	10,00	---	--
BYKSOL	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00

- 15 Síntesis del co-iniciador COINI-1

La síntesis se realizó de acuerdo con el siguiente esquema:



Se disolvieron 14,2 g (0,215 mol) de KOH al 85% en 100 ml de etanol. La temperatura subió a 30°C. Se añadieron 30 g (0,178 mol) de ácido 4-dimetilamino benzoico y la mezcla se agitó durante 90 minutos. El disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se trató con 300 ml de metil terc-butil éter, se asiló por filtración y se secó.

Se añadieron 9,4 g (47 mmol) de sal potásica del ácido 4-dimetilamino benzoico a una solución de 10 g (56 mmol) de 2-bromoetil acrilato en 40 ml de dimetil acetamida. Se añadió 1 g de BHT y la mezcla se calentó a 60°C durante 2 horas. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. El bromuro de potasio formado se retiró por filtración y se añadieron 150 ml de metil terc-butil éter. La mezcla se extrajo con 150 ml de agua. La fracción orgánica se aisló y se secó sobre MgSO₄ y se evaporó a presión reducida. El residuo se redisolvió en 150 ml de metil terc-butil éter y se extrajo con 150 ml de una solución 1 M de NaHCO₃. La fase orgánica se secó sobre MgSO₄ y se evaporó a presión reducida. El residuo se trató con agua. El COINI-1 precipitado en el medio, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 4,3 g de COINI-1.

Preparación y evaluación de muestras curadas

Sólo la muestra curada del COMP-19 presentaba un olor fuerte. Todas las demás muestras curadas no presentaban olor, o un olor moderado, y se evaluaron para su cantidad de extraíbles volátiles por desorción térmica. Los resultados se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18

Muestra curada de	Grado de curado	Olor	Nivel de TDE	Viscosidad
COMP-19	totalmente curado	olor fuerte	---	OK
COMP-20	totalmente curado	olor moderado	malo	OK
INV-35	totalmente curado	sin olor	muy bueno	OK

Muestra curada de	Grado de curado	Olor	Nivel de TDE	Viscosidad
INV-36	totalmente curado	olor moderado	bueno	OK
INV-37	totalmente curado	sin olor	muy bueno	OK
INV-38	totalmente curado	sin olor	muy bueno	OK
INV-39	totalmente curado	sin olor	bueno	OK
INV-40	totalmente curado	sin olor	bueno	OK
INV-41	totalmente curado	sin olor	bueno	OK
INV-42	totalmente curado	sin olor	muy bueno	OK

A partir de la Tabla 18, queda claro que un fotoiniciador monofuncional presenta una gran cantidad de extraíbles volátiles por desorción térmica. Se obtuvieron buenos resultados para fotoiniciadores di- y poli-funcionales y fotoiniciadores poliméricos, aunque especialmente con fotoiniciadores polimerizables se observó una cantidad muy pequeña de extraíbles volátiles por deposición térmica.

EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra que la composición polimerizable por radicales libres puede usarse para preparar tintas de chorro curables por radicales libres que presentan pequeñas cantidades de extraíbles después del curado.

Preparación de la dispersión de pigmento cian C1

Una dispersión de pigmento concentrado C1 se preparó mezclando durante 30 minutos los componentes de acuerdo con la Tabla 19 en un recipiente de 1000 ml, usando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). El recipiente se conectó después a un molino de perlas de laboratorio EIGER™ (de EIGER TORRANCE Ltd.) que tenía un relleno de perlas del 52% con perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio de 0,4 mm ("medio de molienda de zirconia de alta resistencia a

desgaste” de TOSOH Co.) y se molió durante 100 minutos. Después de la molienda, la dispersión se separó de las perlas usando una tela de filtro.

Tabla 19

Componente	Cantidad
PB15:4	140,0 g
S39000-SOL	466,7 g
Genorad 16	14,0 g
VEEA	79,3 g

El tamaño de partícula medio de las dispersiones pigmentadas concentradas C1 era de 109 nm, medido con el Malvern Nano-S.

Preparación de las tintas curables

La tinta curable pigmentada comparativa COMP-21 y las tintas curables pigmentadas de la invención INV-43 e INV-44 se prepararon añadiendo a la dispersión cian C1 los componentes de acuerdo con la Tabla 20. Los % en peso (% p) de los componentes están basados en el peso total de la tinta curable.

Tabla 20

% p de:	COMP-21	INV-43	INV-44
C1	15,00	15,00	15,00
VEEA	18,26	59,50	59,50
SR399LV	---	20,00	---
M600	---	---	20,00
SR256	61,24	---	---
Irgacure™ 127	2,50	2,50	2,50
Byksol	3,00	3,00	3,00

Preparación y evaluación de muestras curadas

Las muestras totalmente curadas de la tinta curable pigmentada comparativa COMP-21 y las tintas curables pigmentadas de la invención INV-43 e INV-44 se prepararon exactamente de la misma manera que la descrita en el EJEMPLO 2.

Se determinó la cantidad de extraíbles volátiles por desorción térmica y se muestra en la Tabla 21.

Tabla 21

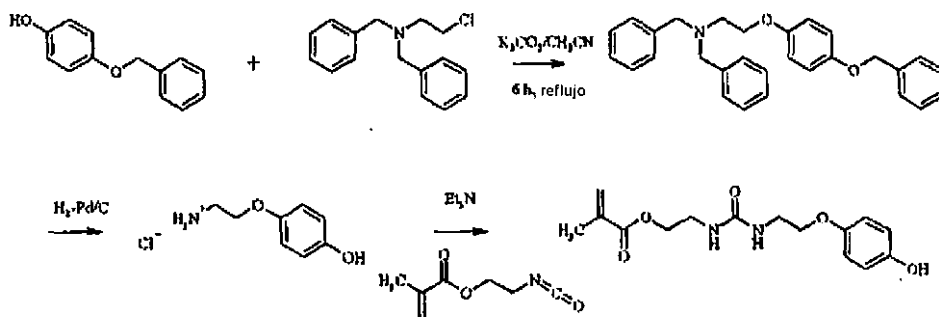
Muestra curada de:	Grado de curado	Olor	Nivel de TDE
COMP-21	totalmente curado	olor fuerte	malo
INV-43	totalmente curado	sin olor	bueno
INV-44	totalmente curado	sin olor	muy bueno

A partir de la Tabla 21, queda claro que se observó una pequeña cantidad de extraíbles volátiles por desorción térmica para tintas de chorro curables por radicales libres de acuerdo con la presente invención.

EJEMPLO 8

Este ejemplo ilustra la síntesis de inhibidores polimerizables para fluidos polimerizables por radicales libres y tintas de acuerdo con la presente invención.

10 Síntesis del Estabilizador-1: 2-[[[(2-(4-hidroxi-fenoxi)-etil)amino]carbonil] aminoetil éster del ácido 2-metil propenoico.



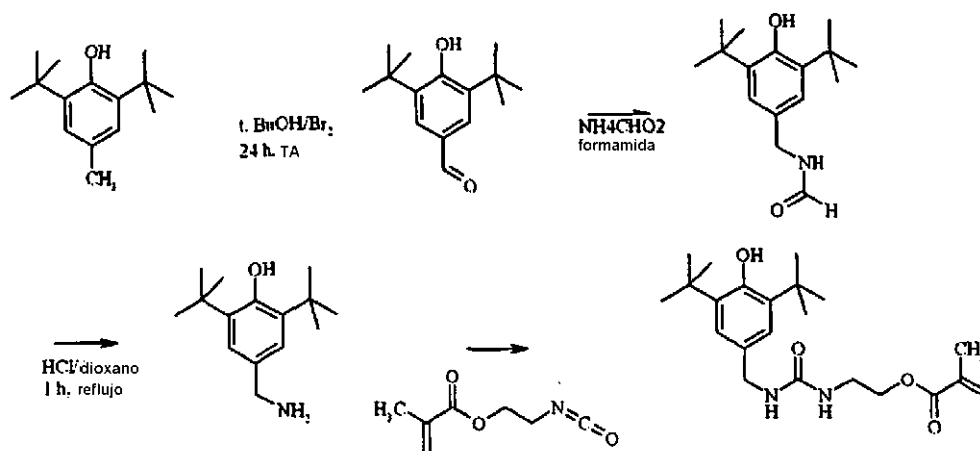
N,N,O-tribencil-hidroquinona-mono(2-aminoetil)-éter: 25 g (84,4 mmol) de clorhidrato de *N,N*-dibencil-2-cloroetil-amina y 34,5 g (250 mmol) de K_2CO_3 se calentaron a reflujo en 320 ml de acetonitrilo. Se añadieron 17,25 g (84,6 mmol) de 4-benciloxifenol y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 6 horas. Se permitió que la mezcla de reacción se enfriara a temperatura ambiente y las sales precipitadas se retiraron por filtración. El disolvente se retiró a presión reducida. Se aislaron 36,1 g de *N,N,O*-tribencil-hidroquinona-mono(2-aminoetil)-éter bruto. El *N,N,O*-tribencil-hidroquinona-mono(2-aminoetil)-éter se purificó usando cromatografía en columna preparativa

(Kieselgel 60, ciclohexano/acetato de etilo: 20/1. Se aislaron 21/1 g (59%) de N,N,O-tribencil-hidroquinona-mono(2-aminoetil)-éter (p.f. : 45-47°C).

5 *Clorohidrato de hidroquinona-mono(2-aminoetil)éter*: se disolvieron 25,6 g (60,7 mmol) de N,N,O-tribencil-hidroquinona-mono(2-aminoetil)-éter en etanol caliente. Se añadieron 7,7 ml de ácido clorhídrico concentrado y 4,7 g de Pd/C y el N,N,O-tribencil-hidroquinona-mono(2-aminoetil)-éter se hidrogenó a 50°C y a una presión de 3 atmósferas. El catalizador se retiró por filtración y se lavó con 50 ml de etanol. El disolvente se retiró a presión reducida. El residuo se trató con 50 ml de acetonitrilo, se aisló por filtración y se secó a presión
10 reducida a 40°C. Se aislaron 9,8 g (85%) de clorohidrato de hidroquinona-mono(2-aminoetil)éter (p.f.: 169-171°C).

2-[[[2-(4-hidroxi-fenoxi)-etil]amino]carbonil]aminoetil éster del ácido 2-metil-propenoico: se disolvieron 3 g (16 mmol) de clorohidrato de hidroquinona-mono(2-aminoetil)éter en 100 ml de cloruro de metileno. Se añadieron 2,7 ml
15 (19 mmol) de trietil amina, seguido de la adición de 2,9 ml (19 mmol) de 2-isocianato-etil éster del ácido 2-metil-2-propenoico. Se permitió que la reacción continuara durante 5 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se extrajo con 100 ml de una solución 0,1 N de HCl, se secó sobre MgSO₄ y se evaporó a presión reducida. El 2-[[[2-(4-hidroxi-fenoxi)-
20 etil]amino]carbonil]aminoetil éster del ácido 2-metil-propenoico bruto se purificó por cromatografía en columna preparativa en una columna Merck SVP D40, usando elución en gradiente de cloruro de metileno a cloruro de metileno/metanol 95/5. Se aislaron 2,4 g (49%) de 2-[[[2-(4-hidroxi-fenoxi)-etil]amino]carbonil]aminoetil éster del ácido 2-metil-propenoico.

25 Síntesis del Estabilizador-2: 2-[[[2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil)-metil]aminocarbonil aminoetil éster del ácido 2-metil-propenoico



3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxi-benzaldehído: Se disolvieron 20 g (91 mmol) de 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol en 1 l de *tert*-butanol. Se añadieron 9,2 ml (28,9 g, 180 mmol) de bromo gota a gota a temperatura ambiente. La reacción se permitió continuar a temperatura ambiente durante 16 horas. El 3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxi-benzaldehído cristalizó en el medio. Se aisló el 3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxi-benzaldehído por filtración y se secó. Se aislaron 7,82 g de 3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxi-benzaldehído. El filtrado se concentró a 150 ml y un segundo cultivo cristalizó en el medio. Se aisló 3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxi-benzaldehído por filtración y se secó. Se aislaron 4,49 g de 3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxi-benzaldehído. Las dos fracciones de 3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxi-benzaldehído se combinaron y se aislaron 12,31 g (58%) de 3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxi-benzaldehído (p.f.: 186-8°C).

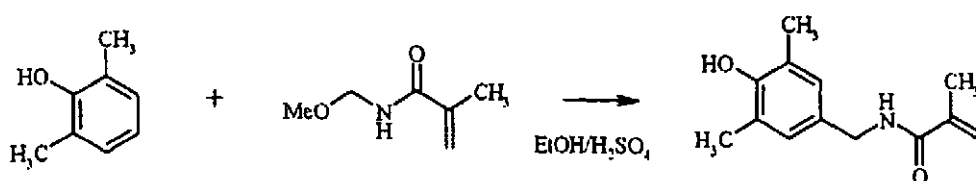
N-formil-3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxi-bencil-amina: Una mezcla de 11,09 g (47 mmol) de 3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxi-benzaldehído, 40 g de formiato de amonio y 40 ml de formamida se agitaron y calentaron a 170°C durante 30 minutos. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se trató con 100 ml de agua. La N-formil-3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxi-bencil-amina bruta precipitó de la mezcla, se aisló por filtración, se lavó con agua y se secó. La N-formil-3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxi-bencil-amina bruta se recristalizó en tolueno/heptano 1/1. Se aislaron 9,36 g (76%) de N-formil-3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxi-bencil-amina (130-1°C).

3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxi-bencil amina: Se disolvieron 9,81 g (37,3 mmol) de N-formil-3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxi-bencil-amina en 24 ml de dioxano y 7,2 ml de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se calentó a reflujo durante una hora. Se permitió que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente y se diluyó

con 50 ml de agua. La mezcla se hizo alcalina usando una solución de amoníaco al 10%. La 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil amina precipitó en el medio, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 8,5 g (97%) de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil amina (p.f.: 159-9°C). La 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil amina tiene una tendencia a perder amoníaco tras el calentamiento, formando los derivados di- y tri-bencílicos correspondientes.

2-[[[(2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil)-metil)amino]carbonil]aminoetil éster del ácido 2-metil-propenoico: Se disolvieron 4 g (17 mmol) de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil amina en 90 ml de cloruro de metileno. Se añadieron 10 mg de BHT, seguido de la adición de 2,5 m (17 mmol) de 2-isocianatoetil éster del ácido 2-metil-2-propenoico. Se permitió que la reacción continuara durante 30 minutos a temperatura ambiente. El disolvente se retiró a presión reducida. El residuo se trató con 200 ml de agua y el 2-[[[(2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil)-metil)amino]carbonil]aminoetil éster del ácido 2-metil-propenoico bruto se aisló por filtración. El 2-[[[(2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil)-metil)amino]carbonil]aminoetil éster del ácido 2-metil-propenoico se purificó por cromatografía en columna preparativa en una columna Merck SVP D40, usando un gradiente de elución de cloruro de metileno a cloruro de metileno/metanol 90/10. Se aislaron 4,8 g (58%) de 2-[[[(2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil)-metil)amino]carbonil]aminoetil éster del ácido 2-metil-propenoico.

Síntesis del Estabilizador 3: N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-metacrilamida



Se disolvieron 611 g (5 mol) de 2,6-dimetil-fenol en 440 ml de etanol. Se añadieron 0,5 g de fenotiazina como estabilizador. Se añadieron 718 g (5 mol) de N-metoximetil-acrilamida durante 15 minutos y la mezcla de reacción se calentó a 55°C. Se añadieron gota a gota 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, mientras la temperatura se mantenía por debajo de 60°C. La mezcla de reacción se calentó a 80°C durante 90 minutos y la reacción se dejó continuar durante 5 horas a 80°C. Se permitió que la mezcla de reacción se enfriara a 60°C y se forzó a la N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-metacrilamida a cristalizar añadiendo una pequeña cantidad de N-(4-hidroxi-3,5-dimetilbencil)-metacrilamida. La mezcla de reacción se enfrió adicionalmente a temperatura

ambiente y la N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-metacrilamida se aisló por filtración. La N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-metacrilamida se lavó con 180 ml de etanol y se secó a presión reducida a 50°C. Se aislaron 861 g (79%) de N-(4-hidroxi-3,5-dimetil-bencil)-metacrilamida (p.f.: 136-138°C).

5 EJEMPLO 9

Este ejemplo ilustra la reducción en los extraíbles volátiles del estabilizador a partir de composiciones curables que comprenden un estabilizador polimerizable, comparado con un estabilizador no polimerizable.

Preparación de las composiciones curables

10 Las composiciones curables líquidas comparativas COMP-22 a COMP-24 y las composiciones curables líquidas de la invención INV-45 a INV-47 se prepararon mezclando los componentes de acuerdo con la Tabla 22. Los porcentajes en peso (% p) de los componentes están basados en el peso total de la composición curable.

15

Tabla 22

% p de:	COMP-22	COMP-23	COMP-24	INV-45	INV-46	INV-47
VEEA	74,5	73,5	73,5	73,5	73,5	73,5
M600	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Irgacure™ 127	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Tegosol	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
BHT	---	1,0	---	---	---	---
MPH	---	---	1,0	---	---	---
ESTAB-1	---	---	---	1,0	---	---
ESTAB-2	---	---	---	---	1,0	---
ESTAB-3	---	---	---	---	---	1,0

Las composiciones de comparación COMP-23 y COMP-24 comprenden estabilizadores no polimerizables, mientras que a la composición de comparación COMP-22 no se le añadió estabilizador.

20 Evaluación de las composiciones curables

Las composiciones curables comparativas COMP-22 a COMP-24 y las composiciones curables de la invención INV-45 a INV-47 se recubrieron con PET100 usando un recubridor de barra y una barra de alambre de 10 µm. Cada muestra recubierta se curó usando un transportador Fusion DRSE-120, 25 equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D), que transportó las

muestras bajo la lámpara UV en una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min.

5 El curado se realizó en condiciones inertizantes de nitrógeno. El sustrato recubierto se montó sobre la placa metálica y encima se puso una estructura metálica de 1 cm de altura, con una ventana de cristal de cuarzo no absorbedor de UV y después se llenó durante 30 segundos con nitrógeno puro gas antes de que el recubrimiento se pusiera sobre la cinta transportadora.

10 Todas las muestras se curaron completamente. Los extraíbles volátiles se midieron de acuerdo con el método de desorción térmica descrito anteriormente. Los resultados se ilustran en la Tabla 23.

Tabla 23

Muestra curada de	Pico del estabilizador (fragmentos)	Cantidad estimada de estabilizador extraído
COMP-22	NO	---
COMP-23	SÍ	3,8 mg/m ²
COMP-24	SÍ	4,3 mg /m ²
INV-45	NO	---
INV-46	NO	--
INV-47	NO	---

15 Los espectros de desorción térmica de las composiciones de comparación COMP-23 y COMP-24 comprenden una señal de pico indicada para el estabilizador no polimerizable. Los espectros de desorción térmica de las muestras de la invención no mostraban una señal de pico indicada por el estabilizador polimerizable. Por lo tanto, el uso de un estabilizador polimerizables se ve favorecido para las composiciones curables, especialmente en el caso de que sea necesario minimizar la cantidad de extraíbles, por ejemplo en el caso de la impresión en envases para alimentos.

20 EJEMPLO 10

Este ejemplo ilustra el efecto sobre la estabilidad de una composición curable por adición de un estabilizador polimerizable en una tinta pigmentada que comprende un pigmento magenta.

Preparación de la dispersión magenta CPD1

25 Una dispersión de pigmento concentrado CPD1 se preparó mezclando durante 30 minutos los componentes de acuerdo con la Tabla 24 en un recipiente de 1000 ml, usando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de

- DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). El recipiente se conectó después a un molino de perlas de laboratorio EIGER™ (de EIGER TORRANCE Ltd.) que tenía un relleno de perlas del 52% con perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio de 0,4 mm (“medio de molienda de zirconia con alta resistencia a desgaste” de TOSOH Co.) y se molió durante 280 minutos. Después de la molienda la dispersión se separó de las perlas usando una tela de filtro.

Tabla 24

Componente	Cantidad
RT355D	160,0 g
S39000-sol	533,3 g
Genorad 16	8,0 g
VEEA	98,7 g

El tamaño de partícula medio de las dispersiones pigmentadas CPD1 era de 95 nm, medido con el Malvern Nano-S.

- 10 Preparación de la tinta curable

Las tintas curables pigmentadas comparativas COMP-25 a COMP-28 y las tintas curables pigmentadas de la invención INV-48 a INV-50 se prepararon añadiendo a la dispersión magenta los componentes de acuerdo con la Tabla 25. Los % en peso (% p) de los componentes están basados en el peso total de

- 15 la tinta curable.

Tabla 25

% p de:	COMP-25	COMP-26	COMP-27	COMP-28	INV-48	INV-49	INV-50
CPD1	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
VEEA	54,5	53,5	53,5	53,5	53,5	53,5	53,5
M600	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Irgacure™ 127	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Byksol	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
BHT	---	1,0	---	---	--	---	---
MPH	---	---	1,0		---	---	---
Genorad™ 16	---	---	---	1,0	---	---	---
ESTAB-1	---	--	---		1,0	---	---
ESTAB-2	---	---	---		---	1,0	---
ESTAB-3	---	---	---		---	---	1,0

Las tintas de comparación COMP-26 a COMP-28 comprenden estabilizadores no polimerizables, mientras que a la tinta de comparación COMP-25 no se le añadió estabilizador.

Evaluación de las tintas curables

- 5 La estabilidad de las tintas curables se evaluó de acuerdo con el método descrito anteriormente. Los resultados se dan en la Tabla 26.

Tabla 26

Tinta curable	Viscosidad de la formulación reciente	Viscosidad después de 6 días a 83°C
COMP-25	15,3	sólido
COMP-26	18,0	sólido
COMP-27	14,6	sólido
COMP-28	14,6	sólido
INV-48	15,4	19,8
INV-49	13,1	23,2
INV-50	9,6	11,8

- 10 A partir de la Tabla 26, queda claro que las tintas de la invención INV-48 a INV-50 presentan una estabilidad mejorada, comparadas con las tintas de comparación formuladas a partir de la misma dispersión de pigmento magenta concentrado. Puesto que el proceso de eyección de las tintas de chorro depende en gran medida de la viscosidad de la tinta, los estabilizadores polimerizables de la invención suministran una mejora de la estabilidad de viscosidad para evitar que las tintas de chorro envejecidas no puedan eyectarse nunca más debido a que aumenta la viscosidad de la tinta de las tintas de chorro curables inestables e incluso pueden solidificar.

EJEMPLO 11

- 20 Este ejemplo ilustra el efecto sobre la estabilidad por la adición de un estabilizador polimerizable en una tinta pigmentada que comprende un pigmento amarillo.

Preparación de la dispersión amarilla CPD2

- 25 Una dispersión de pigmento concentrado CPD2 se preparó mezclando durante 30 minutos los componentes de acuerdo con la Tabla 27 en un recipiente de 1000 ml, usando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). El recipiente se conectó después a un

molino de bolas de laboratorio EIGER™ (de EIGER TORRANCE Ltd.) que tenía un relleno de perlas del 52% con perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio de 0,4 mm (“medio de molienda de zirconia con alta resistencia a desgaste” de TOSOH Co.) y se molió durante 200 minutos. Después de la

5 molienda la dispersión se separó de las perlas usando una tela de filtro.

Tabla 27

Componente	Cantidad
PY150	140,0 g
S35000-SOL	466,7 g
Genorad™ 16	7,0 g
VEEA	86,3 g

El tamaño de partícula medio de las dispersiones pigmentadas concentradas CPD2 era de 160 nm, medido con el Malvern Nano-S.

Preparación de las tintas curables

10 Las tintas curables pigmentadas comparativas COMP-29 a COMP-31 y las tintas curables pigmentadas de la invención INV-51 e INV-52 se prepararon añadiendo a la dispersión amarilla CPD2 los componentes de acuerdo con la Tabla 28. Los % en peso (% p) de los componentes están basados en el peso total de la composición curable.

15

Tabla 28

% p de	COMP-29	COMP-30	COMP-31	INV-51	INV-52
CPD2	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
VEEA	58,5	57,5	56,5	58,5	56,5
M600	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Irgacure™ 127	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Tegosol	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
BHT	1,0	2,0	3,0	---	---
ESTAB-1	---	---	---	1,0	3,0

Evaluación de las tintas curables

La estabilidad de las tintas curables se evaluó de acuerdo con el método descrito anteriormente. Los resultados se dan en la Tabla 29.

Tabla 29

Tinta curable	Viscosidad de la formulación reciente	Viscosidad después de 6 días a 83°C
COMP-29	30,6	sólido
COMP-30	30,6	sólido
COMP-31	30,6	sólido
INV-51	30,6	sólido
INV-52	30,6	28,7

Los resultados de la Tabla 29 ilustran que el uso del estabilizador no polimerizable convencional BHT no estabilizaba la tinta, incluso en una cantidad relativamente alta (3% p) (formulaciones COMP-29 a COMP-31). La tinta pigmentada amarilla se estabilizó por adición de un 3% p del ESTAB-1 de la invención (tinta INV-52). Por alguna razón desconocida, se encontró que los inhibidores polimerizables eran más eficaces. Puesto que el proceso de eyección de las tintas de chorro depende en gran medida de la viscosidad de la tinta, los estabilizadores polimerizables de la invención suministran una mejora de la estabilidad de viscosidad para evitar que las tintas de chorro envejecidas no puedan eyectarse nunca más, debido a que la viscosidad de la tinta de las tintas de chorro curables inestables aumenta, e incluso pueden solidificar.

Preparación de la dispersión amarilla CPD3

Se preparó una dispersión de pigmento concentrado CPD3 mezclando durante 30 minutos los componentes de acuerdo con la Tabla 30 en un recipiente de 1000 ml, usando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). El recipiente se conectó después a un molino de bolas de laboratorio EIGER™ (de EIGER TORRANCE Ltd.) que tenía un relleno de perlas del 52% con perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio de 0,4 mm ("medio de molienda de zirconia con alta resistencia a desgaste" de TOSOH Co.) y se molió durante 220 minutos. Después de la molienda, la dispersión se separó de las perlas usando una tela de filtro.

Tabla 30

Componente	Cantidad
PY150-2	140,0 g
S35000-SOL	466,7 g
Genorad™ 16	7,0 g

VEEA	86,3 g
------	--------

El tamaño de partícula medio de las dispersiones pigmentadas concentradas CPD3 era de 136 nm, medido con el Malvern Nano-S.

Preparación de las tintas curables

5 Las tintas curables pigmentadas comparativas COMP-32 a COMP-34 y las tintas curables pigmentadas de la invención INV-53 e INV-54 se prepararon añadiendo a la dispersión amarilla CPD3 los componentes de acuerdo con la Tabla 31. Los % en peso (% p) de los componentes están basados en el peso total de la composición curable.

Tabla 31

% p de	COMP-32	COMP-33	COMP-34	INV-53	INV-54
CPD3	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
VEEA	58,5	57,5	56,5	58,5	56,5
M600	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Irgacure™ 127	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Tegosol	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
BHT	1,0	2,0	3,0	--	---
ESTAB-1	---	---	---	1,0	3,0

10

Evaluación de las tintas curables

La estabilidad de las tintas curables se evaluó de acuerdo con el método descrito anteriormente.

Los resultados se dan en la Tabla 32.

15

Tabla 32

Tinta curable	Viscosidad de la formulación reciente	Viscosidad después de 6 días a 83°C
COMP-32	28,4	sólido
COMP-33	28,4	sólido
COMP-34	28,4	sólido
INV-53	28,4	sólido
INV-54	28,4	23,1

La Tabla 32 ilustra que los resultados son comparables para la primera y segunda tintas de pigmento amarillo (compárese con la Tabla 8).

Hasta ahora, la tinta pigmentada amarilla no se estabilizaba con un 3% en peso de BHT (formulación COMP-34), mientras que ya era estable con un 3% p de ESTAB-1 (formulación INV-54).

EJEMPLO 12

- 5 Este ejemplo ilustra el efecto sobre la estabilidad mediante la adición de un estabilizador polimerizable en una tinta pigmentada, que comprende un pigmento cian.

Preparación de la dispersión cian CPD4

- 10 Una dispersión pigmentada concentrada CPD4 se preparó mezclando durante 30 minutos los componentes de acuerdo con la Tabla 33 en un recipiente de 1000 ml, usando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). El recipiente se conectó después a un molino de bolas de laboratorio EIGER™ (de EIGER TORRANCE Ltd.) que tenía un relleno de perlas del 52% con perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio de 0,4 mm (“medio de molienda de zirconia de alta resistencia a
- 15 desgaste” de TOSOH Co.) y se molió durante 100 minutos. Después de la molienda la dispersión se separó de las perlas usando una tela de filtro.

Tabla 33

Componente	Cantidad
PB15:4	140,0 g
S35000-SOL	466,7 g
Genorad™ 16	7,0 g
VEEA	86,3 g

- 20 El tamaño de partícula medio de las dispersiones pigmentadas concentradas CPD4 era de 139 nm, medido con el Malvern Nano-S.

Preparación de las tintas curables

- 25 Las tintas curables pigmentadas comparativas COMP-35 y la tinta curable pigmentada de la invención INV-55 se prepararon añadiendo a la dispersión cian CPD4 los componentes de acuerdo con la Tabla 34. Los % en peso (% p) de los componentes están basados en el peso total de la composición curable.

Tabla 34

% p de	COMP-35	INV-55
CPD4	15,0	15,0
VEEA	52,0	51,0
M600	20,0	20,0
Irgacure™ 127	2,5	2,5
Genopol™ TX-1	2,5	2,5
Genopol™ AB-1	5,0	5,0
Tegosol	3,0	3,0
ESTAB-1	---	1,0

Evaluación de las tintas curables

La estabilidad de las tintas curables se evaluó de acuerdo con el método
5 descrito anteriormente.

Los resultados se dan en la Tabla 35.

Tabla 35

Tinta curable	Viscosidad de la formulación reciente	Viscosidad después de 6 días a 83°C
COMP-35	18,1	sólido
INV-55	18,1	25,4

La Tabla 35 ilustra que también una tinta cian puede estabilizarse con el
10 uso del estabilizador polimerizable de la invención ESTAB-1 (tinta INV-55),
mientras que la tinta sin estabilizador no es estable (formulación COMP-35).
Puesto que el proceso de eyección de las tintas de chorro depende en gran
medida de la viscosidad de la tinta, los estabilizadores polimerizables de la
15 invención suministran una mejora de la estabilidad de viscosidad para evitar
que las tintas de chorro envejecidas no puedan eyectarse nunca más debido a
que la viscosidad de la tinta de las tintas de chorro curables inestables
aumenta, e incluso pueden solidificar.

EJEMPLO 13

Este ejemplo ilustra el efecto de la cantidad de un estabilizador
20 polimerizable de la invención a una tinta pigmentada, que comprende un
pigmento magenta, sobre la velocidad de curado de la tinta curable.

Preparación de las tintas curables

La dispersión de pigmento magenta concentrada CPD1 del EJEMPLO 10 se usó para preparar las tintas de acuerdo con la Tabla 36. Los % en peso (% p) de los componentes están basados en el peso total de la composición curable.

5

Tabla 36

% p de	INV-56	INV-57	INV-58	INV-59
CPD1	20,0	20,0	20,0	20,0
VEEA	51,5	48,5	42,5	30,5
M600	20,0	20,0	20,0	20,0
Irgacure™ 127	2,5	2,5	2,5	2,5
Tegosol	3,0	3,0	3,0	3,0
ESTAB-1	3,0	6,0	12,0	24,0

Evaluación de las tintas curables

Las tintas curables de la invención INV-56 a INV-59 se recubrieron sobre PET100 usando un recubridor de barra y una barra de alambre de 10 μm . Cada muestra recubierta se curó usando un transportador Fusion DRSE-120, equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D), que transportó las muestras bajo la lámpara UV en una cinta transportadora, a una velocidad de 20 m/min. El curado se realizó dos veces, una primera vez en condiciones de aire ambiente, la segunda vez en condiciones inertizantes de nitrógeno.

Para el curado en condiciones inertizantes de nitrógeno, el sustrato recubierto se montó sobre la placa metálica y se puso encima de una estructura metálica, de 1 cm de altura, con una ventana de cristal de cuarzo no absorbedor de UV, y después se llenó durante 30 segundos con nitrógeno gaseoso puro, antes de que el recubrimiento se pusiera sobre la cinta transportadora.

20

Los resultados se dan en la Tabla 37.

Tabla 37

Muestra curada de	Curado en condiciones de aire ambiente	Curado en condiciones inertizantes de nitrógeno
INV-56	totalmente curado	totalmente curado
INV-57	parcialmente curado	totalmente curado
INV-58	parcialmente curado	totalmente curado
INV-59	parcialmente curado	totalmente curado

La Tabla 37 ilustra el efecto sobre la posibilidad de curar la tinta pigmentada, incluso en el caso de que se añada una cantidad muy alta de estabilizador a la tinta pigmentada. En condiciones inertizantes de nitrógeno, el curado es completo, incluso en el caso del 24% p de ESTAB-1 (tinta INV-59).

- 5 De esta manera, la capacidad de estabilizar la tinta pigmentada frente a la polimerización no deseada durante el almacenamiento de la tinta mediante la adición del estabilizador polimerizable parece no ir acompañada de una pérdida en la velocidad de curado en condiciones inertizantes de nitrógeno.

EJEMPLO 14

- 10 Este ejemplo ilustra el efecto de un compuesto polimerizable A que tiene un grupo acrilato y un grupo metacrilato, a niveles de extraíbles.

Preparación de los líquidos curables por radicales libres

- 15 Los líquidos curables por radicales libres COMP-36 y COMP-37 se prepararon de la misma manera que en el EJEMPLO 3, pero usando los compuestos de acuerdo con la Tabla 38.

Tabla 38

% p de	COMP-36	COMP-37
CM-1	94,50	74,50
M600	---	20,00
Irgacure™ 127	2,50	2,50
BYKSOL	3,00	3,00

- 20 La síntesis del compuesto polimerizable CM-1 se ha dado anteriormente en el EJEMPLO 1. Los parámetros de copolimerización r_1 para acrilato de metilo y r_2 para metacrilato de metilo son 0,4 y 2,2, respectivamente, dando como resultado una proporción de copolimerización r_2/r_1 de 5,5 o mayor de 0,200.

Preparación y evaluación de las muestras curadas

- 25 Las muestras recubiertas de los líquidos curables por radicales libres COMP-36 y COMP-37 se prepararon y curaron exactamente de la misma manera descrita en el EJEMPLO 2.

- 30 El grado de curado se determinó para las muestras curadas de los líquidos curables por radicales libres COMP-36 y COMP-37. Ambas muestras curadas de los líquidos curables por radicales libres COMP-36 y COMP-37 parecían estar totalmente curadas. Sin embargo, la muestra curada de COMP-

36 presentaba un fuerte olor. La cantidad de extraíbles volátiles se determinó por desorción térmica para ambas muestras curadas. Los resultados se muestran en la Tabla 39.

Tabla 39

Muestra curada de	Grado de curado	Nivel de TDE
COMP-36	totalmente curado	malo
COMP-37	totalmente curado	pobre

5

Los resultados en la Tabla 39 muestran que un monómero que tiene un grupo acrilato y un grupo metacrilato con una proporción de copolimerización r_2/r_1 mayor de 0,200 no puede sustituir al compuesto polimerizable A.

EJEMPLO 15

10 Este ejemplo ilustra que las tintas curables por radicales libres de acuerdo con la presente invención, pero que carecen de un iniciador, pueden curarse totalmente usando un curado por haz de electrones que presenta menores cantidades de extraíbles.

Preparación de la dispersión cian CPD5

15 Se disolvieron 0,4 kg del dispersante polimérico CB162 y 267 g del inhibidor de polimerización Genorad™ 16 en 18,4 kg de DPGDA, en un recipiente de 50 l. Se añadieron 8,0 kg de pigmento cian PB15:4 a la solución y se agitó durante 10 minutos usando un dispersador DISPERLUX™ (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). El recipiente se conectó después a un

20 molino NETZSCH™ LMZ10 (de NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH, Alemania) que tenía un volumen interno de 10 l relleno en un 52% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm (“medio de molienda de zirconia con alta resistencia a desgaste” de TOSOH Co.). La mezcla se hizo circular sobre el molino durante 245 minutos, a una velocidad de rotación en el molino de

25 aproximadamente 15 m/s. Durante el procedimiento de molienda completo, el contenido del molino se enfrió a una temperatura de 42°C. La dispersión de pigmento concentrado CPD5 se descargó en otro recipiente de 60 l. Después de hacerlo circular sobre el molino, 13,3 kg de una solución al 30% en peso de DB162 en DPGDA se añadieron a la dispersión. La dispersión de pigmento

30 concentrado resultante CPD5, de acuerdo con la Tabla 40, presentó un tamaño de partícula medio de 110 nm.

Tabla 40

% p de	Dispersión CPD5
PB15:4	15
Disperbyk162-sol	15
Genorad 16	1
DPGDA	69

Preparación de la dispersión cian CPD6

Una dispersión de pigmento concentrado CPD6 se preparó mezclando durante 30 minutos los componentes de acuerdo con la Tabla 41, en un recipiente de 1000 ml, usando un DISPERLUX™ YELLOW075 (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). El recipiente se conectó después a un molino de perlas de laboratorio EIGER™ (de EIGER TORRANCE Ltd.) que tenía un relleno de perlas del 52%, con perlas de zirconio estabilizado con itrio de 0,4 mm (“medio de molienda de zirconia con alta resistencia a desgaste” de TOSOH Co.) y se molió durante 100 minutos. Después de la molienda, la dispersión se separó de las perlas usando una tela de filtro.

Tabla 41

Componente	Dispersión CPD6
PB15:4	140,0 g
S35000-SOI	466,7 g
Genorad 16	7,0 g
VEEA	86,3 g

15 Preparación de las tintas curables

La tinta curable pigmentada comparativa COMP-38 y la tinta curable pigmentada de la invención INV-60 se prepararon añadiendo a la dispersión cian concentrada CPD5 y CPD6, respectivamente, los componentes de acuerdo con la Tabla 42. Los % en peso (% p) de los componentes están basados en el peso total de la tinta curable.

Tabla 42

% p del componente:	COMP-38	INV-60
dispersión CPD5	15,20	---
dispersión CPD6	---	13,04
DPGDA	84,80	--

VEEA	---	69,57
M600	---	17,39

Evaluación de las tintas curables

La tinta curable pigmentada comparativa COMP-38 y la tinta curable pigmentada de la invención INV-60 se recubrieron en PET100, usando un recubridor de barra y una barra de alambre de 10 μ m.

5 El recubrimiento se puso primero en una condición inertizante mediante un flujo de gas nitrógeno de 4,5 bar, que se condujo a la cámara de muestra del equipo EB para sustituir el aire por nitrógeno y, después, el recubrimiento se transportó para curarlo mediante el EB.

10 El recubrimiento se curó con un haz-e usando un equipo Dürr-EB a una tensión de aceleración de 180 kV y una corriente de 7 mA, a una velocidad de transporte de 14 m/min, dando como resultado una dosis de 60 kGy.

La cantidad de extraíbles volátiles se determinó por desorción térmica y se muestra en la Tabla 43.

Tabla 43

Muestra curada de	Grado de curado	Nivel de TDE
COMP-38	totalmente curado	malo
INV-60	totalmente curado	aceptable

15

A partir de la Tabla 43, queda claro que se observó esta pequeña cantidad de extraíbles volátiles por desorción térmica, para una tinta de chorro curable por radicales libres de acuerdo con la presente invención, que carecía de un iniciador y que se curó por haz de electrones.

20

REIVINDICACIONES

1. Un líquido curable por radicales libres, para impresión por chorro de tinta, de materiales para envasado de alimentos, que no comprende iniciador o, de lo contrario, uno o más fotoiniciadores seleccionados entre el grupo que consiste en iniciadores no poliméricos di- o multi-funcionales, iniciadores oligoméricos, iniciadores poliméricos e iniciadores polimerizables; en el que la composición polimerizable de dicho líquido consiste básicamente en:

a) 25-100% p de uno o más compuestos polimerizables A que tienen al menos un grupo acrilato G1 y al menos un segundo grupo funcional G2 polimerizable, etilénicamente insaturado, diferente del grupo G1;

b) 0-55% de uno o más compuestos polimerizables B seleccionados entre el grupo que consiste en acrilatos monofuncionales y acrilatos difuncionales; y

c) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables C seleccionados entre el grupo que consiste en acrilatos trifuncionales, acrilatos tetrafuncionales, acrilatos pentafuncionales y acrilatos hexafuncionales, con la condición de que si el porcentaje en peso de los compuestos B es $> 24\%$ p, entonces el porcentaje en peso de los compuestos C es $> 1\%$ p;

y en el que todos los porcentajes en peso de A, B y C están basados en el peso total de la composición polimerizable; con la condición de que al menos un compuesto polimerizable C esté presente en la composición polimerizable si el líquido curable por radicales libres no contiene iniciador; y en el que el compuesto polimerizable A tiene una proporción de copolimerización de

$$0,002 < r_2/r_1 < 0,200$$

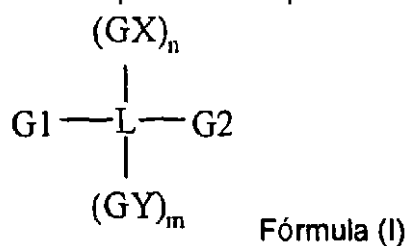
representando r_1 y r_2 los parámetros de copolimerización de metil-G1 y metil-G2 respectivamente, determinados de acuerdo con el método de Kelen-Tudos, si la combinación de G1 y G2 no se muestra en la siguiente Tabla 2:

Tabla 44

Grupo G1	Grupo G2	r_1	r_2
acrilato	aliléter	11,0	0,04
acrilato	aliléster	11,0	0,04
acrilato	alilcarbonato	10,2	0,04
acrilato	viniléter	3,6	0,02

Grupo G1	Grupo G2	r ₁	r ₂
acrilato	viniléster	3,5	0,02
acrilato	vinilcarbonato	3,5	0,02
acrilato	fumarato	1,9	0,09
acrilato	maleato	1,9	0,09

2. El líquido curable por radicales libres de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto A está representado por la Fórmula (I):



5 en la que

G1 representa un grupo acrilato;

G2 representa un grupo funcional polimerizable, etilénicamente insaturado, diferente del grupo G1;

10 GX y GY se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en G1 y G2;

n y m son números enteros seleccionados independientemente, que tienen un valor de 0 ó 1, y

L representa un grupo de enlace (n+m+2)-valente que comprende, al menos, un átomo de carbono.

15

3. El líquido curable por radicales libres de acuerdo con la reivindicación 2, en el que los números enteros n y m tienen ambos un valor igual a 0.

20 4. El líquido curable por radicales libres de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el grupo funcional polimerizable G2 es un grupo vinil éter.

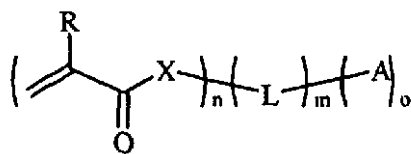
25 5. El líquido curable por radicales libres de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición polimerizable comprende del 60 al 90% p de uno o más compuestos polimerizables A y del 10 la 40% p de

uno o más compuestos polimerizables C.

6. El líquido curable por radicales libres de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el líquido comprende un fotoiniciador polimerizable.

7. El líquido curable por radicales libres de acuerdo con una cualquiera de la reivindicaciones 1 a 6, en el que el líquido comprende un co-iniciador polimerizable y/o un inhibidor polimerizable.

8. El líquido curable por radicales libres de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el inhibidor polimerizable es un inhibidor de polimerización fenólico polimerizable de acuerdo con la fórmula (II):



Fórmula (II),

en la que

R representa un hidrógeno o un grupo metilo;

X representa O o NR₁;

m representa 0 ó 1;

n representa un número entero de 1 a 5;

o representa un número entero de 1 a 6;

A representa un resto fenólico sustituido o no sustituido;

L representa un grupo de enlace (n+o)-valente, que comprende como máximo 20 átomos de carbono;

R₁ representa un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido y un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido.

30

9. Una tinta curable por radicales libres para impresión por chorro de tinta, en la que la tinta curable por radicales libres es el líquido curable por radicales

libres de acuerdo con una cualquiera de la reivindicaciones 1 a 8, que comprende adicionalmente un colorante.

5 10. La tinta curable por radicales libres de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el colorante es un pigmento.

10 11. Un material de envasado para aplicaciones alimentarias que tiene una capa curada de la tinta curable por radicales libres de acuerdo con las reivindicaciones 9 ó 10.

12. Un método de impresión por chorro de tinta que comprende la etapa de aplicar una capa que comprende una composición polimerizable, como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, sobre un sustrato.

15 13. El método de impresión por chorro de tinta de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la capa comprende un pigmento.

20 14. El método de impresión por chorro de tinta de acuerdo con las reivindicaciones 12 ó 13, en el que la capa se aplica mediante una técnica de impresión seleccionada entre el grupo que consiste en impresión por chorro de tinta, impresión flexográfica, impresión por transferencia e impresión serigráfica; o mediante una técnica de recubrimiento seleccionada entre el grupo que consiste en recubrimiento por inmersión, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por extrusión, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento con tolva deslizante y recubrimiento por cortina.

25 30 15. Uso de la composición polimerizable como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para reducir los extraíbles de una capa de formación de imágenes o reducir los olores desagradables a partir de la materia impresa.