

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 835 860**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/101** (2014.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2015** **PCT/EP2015/058129**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015** **WO15158752**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2015** **E 15716523 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2020** **EP 3131981**

54 Título: **Tintas de inyección acuosas basadas en resina**

30 Prioridad:

**15.04.2014 EP 14164674**

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

**23.06.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LOCCUFIER, JOHAN y  
DECOSTER, LUC**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

ES 2 835 860 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Tintas de inyección acuosas basadas en resina

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a tintas de inyección acuosas basadas en resina, más específicamente tintas de inyección acuosas que contienen cápsulas, como microcápsulas o nanocápsulas.

## 10 Antecedentes de la invención

En los últimos años viene siendo cada vez más frecuente la sustitución de sistemas de impresión offset y flexográfica por sistemas de inyección de tinta a escala industrial debido a su flexibilidad de uso, p. ej., para la impresión de datos variables, y debido a su fiabilidad mejorada, lo que permite incorporarlos en cadenas de fabricación.

Las tintas de inyección de tinta curables por radiación han sido la opción de tinta preferida por motivos de fiabilidad y porque con ellas se pueden imprimir imágenes de alta calidad en receptores de tinta no absorbentes. Sin embargo, resulta deseable, por motivos económicos y ecológicos, poder imprimir de manera fiable tintas con base de resina acuosa utilizando estos sistemas de impresión por inyección de tinta a escala industrial.

También se ha observado que las propiedades físicas necesarias de la imagen impresa, tales como el rendimiento de adhesión, la resistencia a los arañazos, la resistencia a los disolventes, la solidez al agua y la flexibilidad, son mucho más difíciles de obtener con tintas acuosas que con tintas reactivas.

La encapsulación es un proceso en el que se rodean gotitas o partículas minúsculas con una cáscara para producir pequeñas cápsulas. El material que se encuentra dentro de la cápsula se denomina el núcleo o la fase interna, mientras que la cáscara a veces se denomina pared. Esta tecnología se ha aplicado en distintos campos técnicos, tales como el de las composiciones autocicatrizantes (Blaiszik *et al.*, Annual Review of Materials, 40, 170-211 (2010)), el del tratamiento de textiles (Marinkovic *et al.*, CI&CEQ 12(1), 58-62 (2006), Nelson G., International Journal of Pharmaceutics, 242, 55-62 (2002), Teixeira *et al.*, AIChE Journal, 58(6), 1939-1950 (2012)), el del almacenamiento y liberación de energía térmica para edificios (Tyagi *et al.*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 1373-1391 (2011)), el de la tecnología de impresión y grabación (Microspheres, Microcapsules and Liposomes: Volume 1: Preparation and Chemical Applications, editado por R. Arshady, 391-417 e *ibíd.*, 420-438, Citus Books, Londres, 1999), el del cuidado personal, el de los productos farmacéuticos, el de la nutrición, el de los agroquímicos (Lidert Z., Delivery System Handbook for Personal Care and Cosmetic Products, 181-190, Meyer R. Rosen (ed.), William Andrew, Inc. 2005, Schrooyen *et al.*, Proceedings of the Nutrition Society, 60, 475-479 (2001)) y el de las aplicaciones electrónicas (Yoshizawa H., KONA, 22, 23-31 (2004)).

El uso de la tecnología de encapsulación en tintas de inyección se ha limitado principalmente al diseño de pigmentos encapsulados, en el que una cáscara de polímero se polimeriza directamente sobre la superficie de las partículas de pigmento. Por ejemplo, en el documento **US 2009227711 A** (XEROX) se dan a conocer partículas encapsuladas a escala nanométrica de pigmentos orgánicos, que comprenden un material encapsulante basado en polímeros y una o más partículas de pigmento orgánico a escala nanométrica encapsuladas por el material encapsulante basado en polímeros, a utilizarse como colorantes para composiciones como tintas, tóners y otras por el estilo. Este enfoque no permite mejorar las propiedades físicas que son necesarias en aplicaciones industriales.

En el documento **JP 2004075759** (FUJI) se divulga una tinta de inyección que incluye una microcápsula que comprende al menos un tinte hidrófobo, al menos un polímero hidrófobo y al menos un disolvente con un alto punto de ebullición, en la que las paredes de cápsula se preparan empleando un compuesto de isocianato polifuncional. Todos los ejemplos presentados requieren el uso de otro polímero soluble en agua, i.e. gelatina.

Apenas se ha divulgado la encapsulación como enfoque para integrar la química reactiva en tintas de inyección. En el documento **US 2012120146 A** (XEROX) se da a conocer una tinta curable que comprende microcápsulas. Las microcápsulas contienen al menos un primer componente reactivo y al menos un segundo componente reactivo que comprende un compuesto activable, y están dispersas en al menos un tercer componente reactivo. Tras una rotura de las cápsulas inducida por un estímulo, se produce la polimerización de la tinta por la reacción del al menos un primer componente reactivo con el tercer componente reactivo. Debería resultar evidente por el ejemplo 6 que las microcápsulas están integradas en una tinta de inyección curable por radiación UV en lugar de en una tinta basada en agua.

En el documento **US 2014002566 A** (SEIKO EPSON) se divulga una tinta de inyección que incluye un material formador de películas de revestimiento, un aceite de silicona modificado con un poliéter y agua, lo que da lugar a micelas dispersas en un medio acuoso. En una realización, la tinta de inyección es una tinta de inyección fotocurable mediante la incorporación en las micelas de un compuesto fotocurable. En el documento **US2011237700 A** (SEIKO EPSON) se divulga un concepto similar, en el que se da a conocer una micela de polímero fotopolimerizable que

comprende una micela esférica que encapsula un iniciador de polimerización hidrófobo, estando la micela esférica formada por un copolímero en bloque que tiene un segmento de bloque hidrófilo y un segmento de bloque hidrófobo, teniendo el copolímero en bloque un peso molecular medio numérico superior a 10.000 y teniendo el segmento de bloque hidrófobo, al menos parcialmente, un grupo radicalmente polimerizable.

5 En el documento **US2011261108 A** (TOSHIBA TEC) se divulga una tinta de inyección acuosa decolorable que incluye un material de color, un disolvente y un tensioactivo no iónico, en el que el material de color contiene un compuesto revelable en color y un agente de revelado de color.

10 En el documento **EP 2604663 A** (AGFA) se divulga un líquido curable por radiación que incluye al menos un monómero u oligómero polimerizable por radicales libres, al menos un catalizador de acetilización a difusión con impedimento y al menos un compuesto hidrofílico a difusión con impedimento.

15 En el documento **US6352805** (KODAK) se divulga un elemento expuesto a modo de imagen que tiene sobre el mismo una capa superior protectora resistente al agua, que comprende lo siguiente: a) un soporte y al menos una capa receptora de imagen que contiene una imagen pictórica a base de colorantes o pigmentos y b), sobre la al menos una capa receptora de imagen, una capa superior protectora que tiene una depósito de al menos 0,54 g/m<sup>2</sup> (50 mg/ft<sup>2</sup>) de una composición de recubrimiento reticulada que comprende el producto de reacción de los siguientes componentes: a) partículas de látex dispersables en agua que comprenden un polímero hidrófobo formador de película, partículas que tienen un tamaño medio de partícula de 10 a 250 nm, b) un sistema de componentes fotopolimerizables que comprende de un 20 a un 300 por ciento en peso, con respecto al polímero hidrófobo, de monómeros compatibles copolimerizables, al menos uno de los cuales es un monómero multifuncional que tiene más de una insaturación etilénica polimerizable, y de un 1 a un 25 por ciento en peso, con respecto al sistema de componentes fotopolimerizables, de un iniciador sensible a la luz ultravioleta, en el que la Tg de la composición recubierta que comprende las partículas de látex y el sistema de componentes fotopolimerizables antes de la reticulación se encuentra entre -60 y 60 °C.

25 En el documento **JP H08 259888** (DIC) se divulgan partículas de microgel dispersas en agua, siendo dichas partículas de microgel partículas de microgel filmógenas en las que un esqueleto de resina de poliuretano que tiene un doble enlace insaturado curable por radiación de energía activa y un grupo de una sal está reticulado por un enlace de uretano o un enlace de urea.

30 Una revisión de los enfoques sintéticos para la síntesis de microcápsulas en general deja claro que es necesario el uso de un polímero hidrófilo adicional para controlar la estabilidad coloidal, el tamaño de partícula y la distribución de tamaños de partícula, que son tres factores esenciales en el diseño de una tinta de inyección. Sin embargo, el uso de polímeros solubles en agua en tintas de inyección basadas en agua a menudo tiene un efecto negativo sobre la fiabilidad y la latencia de la inyección, aspectos que son especialmente importantes en entornos industriales en los que es preciso evitar los tiempos de parada y los ciclos de mantenimiento complejos.

40 Por lo tanto, sigue habiendo necesidad de tener tintas de inyección de tinta con base de resina acuosa que muestren buenas propiedades físicas sobre una amplia gama de sustratos y que al mismo tiempo muestren una gran fiabilidad para la impresión por inyección de tinta a escala industrial.

### Resumen de la invención

45 Para superar los problemas anteriormente descritos, se han llevado a cabo realizaciones preferidas de la presente invención con una tinta de inyección tal y como se define en la reivindicación 1.

50 Se descubrió que podrían incluirse sustancias químicas reactivas en cápsulas autodispersantes que incluyan al menos un grupo dispersante enlazado covalentemente a los polímeros de cáscara que den lugar a tintas de inyección estables sin necesidad de añadir más polímeros solubles en agua. Las sustancias químicas reactivas en el núcleo de las cápsulas eran capaces de formar un producto de reacción cuando se exponen a luz UV. Podría abordarse una gran variedad de sustratos, incluyendo tanto sustratos absorbentes, p. ej., textiles, y sustratos no absorbentes, p. ej., sustratos poliméricos y de vidrio.

55 Se descubrió que cápsulas (3) formadas por una cáscara polimérica (4) que rodea a un núcleo (5), conteniendo el núcleo (5) compuestos curables por radiación UV (16) y un fotoiniciador (15), podían utilizarse ventajosamente en una tinta de inyección curable por radiación UV. Tales tintas de inyección aportan ventajas a la hora de imprimir sobre envases para alimentos y productos farmacéuticos, puesto que las tintas contienen aproximadamente solo una quinta parte de los monómeros y fotoiniciadores que se emplean actualmente en tintas de inyección curables por radiación UV como las divulgadas en, por ejemplo, el documento **EP 2053103 A** (AGFA), lo cual facilita alcanzar los límites legales de migración con respecto a la seguridad alimentaria.

65 Estas tintas de inyección también aportan ventajas al sector de la impresión sobre textiles, gracias a las cuales pueden evitarse costosos y laboriosos tratamientos previos y posteriores. Además, los textiles impresos con tintas de inyección curables por radiación UV que contienen estas cápsulas no muestran el efecto perjudicial en el aspecto y

el tacto de los textiles impresos con las tintas de inyección curables por radiación UV tradicionales, que son duros y plasticosos al tacto.

Otros objetos de la presente invención se harán evidentes en la siguiente descripción.

## Definiciones

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

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alqueno sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alqueno C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquino sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquino C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo fenilo o naftilo que incluye uno, dos o más grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub> que incluye un grupo fenilo o naftilo.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo arilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo fenilo o naftilo.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un anillo pentagonal o hexagonal sustituido por uno, dos o tres átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno, átomos de azufre, átomos de selenio o combinaciones de los mismos.

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

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido, un grupo alqueno sustituido, un grupo alquino sustituido, un grupo aralquilo sustituido, un grupo alcarilo sustituido, un grupo arilo sustituido y un grupo heteroarilo sustituido son preferiblemente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consta de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc.-butil, un grupo éster, un grupo amida, un grupo éter, un grupo tioéter, un grupo cetona, un grupo aldehído, un grupo sulfóxido, un grupo sulfona, un grupo éster de sulfonato, un grupo sulfonamida, -Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN y -NO<sub>2</sub>.

## Breve descripción de los dibujos

La **Figura 1** muestra una tinta de inyección (1) que incluye un medio acuoso (2) y cápsulas (3) compuestas de una cáscara polimérica (4) que rodea un núcleo (5) que contiene uno o más sustancias reactivas químicas.

En la **Figura 2** se dan seis ejemplos a.-g. de modos de impresión por inyección de tinta que pueden utilizarse con arreglo a la invención.

En la **Figura 2.a**, una gotita de tinta (12) es aplicada por chorro por un cabezal de impresión por inyección de tinta (6) sobre un sustrato (10). Una gotita de tinta aplicada por chorro (13) es secada por un secador (7) antes de ser irradiada por una fuente de radiación infrarroja (8) para hacer que las cápsulas se abran y por un dispositivo de curado por radiación UV (9) para curar los componentes polimerizables que se añadieron al núcleo (5).

En la **Figura 2.b** se ha omitido la fuente de radiación infrarroja (8) de la Figura 2.a, ya que se ha seleccionado un dispositivo de curado por radiación UV (9), p. ej., una bombilla de mercurio, que emite suficiente radiación térmica como para hacer que las cápsulas se abran, así como para curar por radiación UV los compuestos polimerizables.

En la **Figura 2.c**, se ha omitido el secador (7) de la Figura 2.a, puesto que la fuente de radiación infrarroja (8) es capaz de secar la capa y de abrir las cápsulas antes de que un dispositivo de curado por radiación UV (9) cure los compuestos polimerizables que manan de las cápsulas.

La **Figura 2.d** muestra el mismo modo de impresión por inyección de tinta que el de la **Figura 2.c** salvo que en este caso hay presente un dispositivo de precalentamiento (11) para precalentar el sustrato (10).

La **Figura 2.e** muestra un modo de impresión por inyección de tinta en el que una gotita de tinta (12) es aplicada por

chorro por un cabezal de impresión por inyección de tinta (6) sobre un sustrato (10). Una gotita de tinta aplicada por chorro es secada por un dispositivo de curado por radiación UV (9), p. ej., una bombilla de mercurio, que emite suficiente radiación térmica como para hacer que las cápsulas se abran, así como para curar por radiación UV los compuestos polimerizables que manan de las cápsulas.

- 5 La **Figura 2.f** muestra el mismo modo de impresión por inyección de tinta que el de la **Figura 2.e** salvo que en este caso hay presente un dispositivo de precalentamiento (11) para precalentar el sustrato (10).

10 La **Figura 3** ilustra en tres pasos A a D el mecanismo que se cree que tiene lugar. En un primer paso A a B, el medio acuoso (2) se elimina por secado, de manera que unas cápsulas (3) que tienen una cáscara polimérica (4) con un núcleo (5) que contiene un colorante (14) y un fotoiniciador (15) permanezcan sobre el sustrato (10). En el segundo paso B a C, las cápsulas (3) se abren, de modo que compuestos polimerizables (18) manan del núcleo (5) a través de la cáscara polimérica permeable (17). En el último paso C a D, los compuestos polimerizables (18) se curan por radiación UV y forman un compuesto polimerizado (18).

## 15 Descripción de realizaciones

### Tintas de inyección

20 La tinta de inyección según la presente invención incluye a) un medio acuoso y cápsulas compuestas de una cáscara polimérica que rodea a un núcleo, en el que las cápsulas están dispersas en el medio acuoso utilizando un grupo dispersante enlazado covalentemente a la cáscara polimérica, en el que el núcleo contiene un fotoiniciador y una o más sustancias reactivas químicas capaces de formar un producto de reacción cuando se exponen a luz UV, en el que las cápsulas tienen un tamaño medio de no más de 4  $\mu\text{m}$ , como determinado por difracción láser dinámica, y en el que el fotoiniciador es un fotoiniciador de difusión impedida seleccionado del grupo que consta de

25 fotoiniciadores multifuncionales, fotoiniciadores oligoméricos, fotoiniciadores poliméricos y fotoiniciadores polimerizables, y en el que la cáscara polimérica incluye un polímero seleccionado del grupo que consta de poliamida, un polímero a base de melamina, un polímero de poli(urea-uretano) y copolímeros de los mismos.

30 La tinta de inyección puede ser una tinta de inyección incolora para utilizarse como imprimación (*primer*) o barniz, pero, preferiblemente, la tinta de inyección contiene al menos un colorante.

35 En una realización preferida, la tinta de inyección según la presente invención es parte de un conjunto de tintas de inyección, más preferiblemente parte de un conjunto de tintas de inyección multicolor que incluye una multitud de tintas de inyección según la presente invención. El conjunto de tintas de inyección incluye preferiblemente al menos una tinta de inyección cian, una tinta de inyección magenta, una tinta de inyección amarilla y una tinta de inyección negra. Tal conjunto de tintas de inyección CMYK puede también ampliarse con tintas adicionales como tinta roja, verde, azul, violeta y/o naranja para aumentar adicionalmente la gama de colores (*gamut*) de la imagen. Asimismo, el conjunto de tintas de inyección puede ampliarse mediante la combinación de tintas de inyección de densidad total y de baja densidad. La combinación de tintas oscuras y claras y/o tintas negras y grises permite mejorar la calidad

40 de la imagen al reducir la granularidad.

El conjunto de tintas de inyección puede también contener uno o más colores suplementarios (colores *spot*), preferiblemente uno o más colores corporativos, tales como, por ejemplo, el color rojo de Coca-Cola™.

45 El conjunto de tintas de inyección puede también contener un barniz para mejorar la brillantez sobre determinados sustratos como textiles.

50 En una realización preferida, el conjunto de tintas de inyección también incluye una tinta de inyección blanca. Esto permite obtener colores más vivos, especialmente en sustratos transparentes, en los que la tinta de inyección blanca puede aplicarse, o bien como una imprimación, o bien sobre las tintas de inyección de color, cuando la imagen se vea a través del sustrato transparente.

55 Preferiblemente, la viscosidad de la tinta de inyección es inferior a 25 mPa.s a 25°C y a una velocidad de cizallamiento de 90 s<sup>-1</sup>, más preferiblemente entre 2 y 15 mPa.s a 25°C y a una velocidad de cizallamiento de 90 s<sup>-1</sup>.

Preferiblemente, la tensión superficial de la tinta de inyección se encuentra en el rango de alrededor de 18 mN/m a alrededor de 70 mN/m a una temperatura de 25°C, más preferiblemente en el rango de alrededor de 20 mN/m a alrededor de 40 mN/m a una temperatura de 25°C.

60 La tinta de inyección también puede contener al menos un agente tensioactivo para obtener buenas características de difusión sobre un sustrato.

### Cápsulas

65 Las cápsulas tienen una cáscara polimérica que rodea a un núcleo que contiene sustancias químicas reactivas. Preferiblemente, la cantidad de las cápsulas en la tinta de inyección no supera el 27% en peso, preferiblemente es

de entre el 5% en peso y el 25% en peso, con respecto al peso total de la tinta de inyección. Se observó que por encima del 27% en peso, la inyección no era siempre tan fiable.

- Las cápsulas tienen un tamaño medio de partícula no superior a 4  $\mu\text{m}$ , calculado por difracción láser dinámica. El diámetro de boquilla de los cabezales de impresión por inyección de tinta es normalmente de entre 20 y 35  $\mu\text{m}$ . Es posible obtener una impresión por inyección de tinta fiable si el tamaño medio de partícula de las cápsulas es cinco veces más pequeño que el diámetro de boquilla. Un tamaño medio de partícula de no más de 4  $\mu\text{m}$  permite la inyección por los cabezales de impresión cuyo diámetro de boquilla más pequeño es de 20  $\mu\text{m}$ . En una realización más preferida, el tamaño medio de partícula de las cápsulas es diez veces más pequeño que el diámetro de boquilla. Por lo tanto, el tamaño medio de partícula es preferiblemente de 0,05 a 2  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,10 a 1  $\mu\text{m}$ . Cuando el tamaño medio de partícula de la cápsula es inferior a 2  $\mu\text{m}$ , se obtienen unas excelentes resolución y estabilidad de dispersión en el tiempo.
- Las cápsulas se dispersan en el medio acuoso de la tinta de inyección usando un grupo dispersante que está enlazado covalentemente a la cáscara polimérica. El grupo dispersante se selecciona preferiblemente del grupo que consta de un ácido carboxílico o una sal del mismo, un ácido sulfónico o una sal del mismo, un éster de ácido fosfórico o una sal del mismo, un ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo amonio, un grupo sulfonio, un grupo fosfonio y un grupo óxido de polietileno.
- El grupo dispersante puede utilizarse en combinación con un dispersante polimérico con el fin de lograr la estabilización estérica. Por ejemplo, la cáscara polimérica puede tener grupos ácido carboxílico covalentemente enlazados que interaccionan con grupos amino de un dispersante polimérico. No obstante, en una realización más preferida, no se emplea un dispersante polimérico, y la estabilidad de dispersión de la tinta de inyección se consigue únicamente por estabilización electrostática. Por ejemplo, un medio acuoso ligeramente alcalino hará que los grupos ácido carboxílico covalentemente enlazados a la cáscara polimérica se conviertan en grupos iónicos, tras lo cual las cápsulas negativamente cargadas no presentarán una tendencia a aglomerarse. Si se enlazan covalentemente suficientes grupos dispersantes a la cáscara polimérica, la cápsula se convierte en lo que viene a denominarse una cápsula autodispersante.
- Estas superficies de cápsula cargadas negativa o positivamente también pueden utilizarse provechosamente durante la impresión por inyección de tinta. Por ejemplo, puede usarse un segundo líquido que contiene una sustancia catiónica, tal como un compuesto que contiene grupos amonio, para hacer precipitar las cápsulas y, si se emplean cationes poliméricos o multivalentes, para hacer que las cápsulas se enlacen entre sí por interacción con los grupos ácido carboxílico disociados que están covalentemente enlazados a la cáscara polimérica. Mediante este método puede observarse una mejora en la calidad de imagen debido a la inmovilización de las cápsulas.
- Preferiblemente, el polímero empleado en la cáscara polimérica está reticulado. Gracias a la reticulación, las cápsulas se vuelven más rígidas, lo cual permite utilizar un rango más amplio de temperaturas y de presiones en el manejo las cápsulas tanto durante la fabricación de las tintas como en la impresora de inyección de tinta.
- Entre los ejemplos preferidos de material para la cáscara polimérica se encuentran las poliamidas, los polímeros basados en melamina y mezclas de los mismos, siendo especialmente preferidos las mezclas de poliureas y poliuretanos.
- Las cápsulas pueden prepararse por métodos tanto físicos como químicos. Entre las metodologías de encapsulación adecuadas se incluyen los métodos de polimerización, de coacervación compleja, de formación de liposomas y de secado por chorro.
- En la presente invención, se utiliza preferiblemente un método de polimerización, ya que permite el mayor control en el diseño de las cápsulas. Más preferiblemente, para preparar las cápsulas usadas en la invención se emplea la polimerización interfacial. Esta técnica es bien conocida y ha sido revisada recientemente por Zhang Y. y Rochefort D. (Journal of Microencapsulation, 29(7), 636-649 (2012)) y por Salitin (Encapsulation Nanotechnologies, Vikas Mittal (ed.), Capítulo 5, 137-173, Scrivener Publishing LLC (2013)).
- La polimerización interfacial es una tecnología particularmente preferida para la preparación de cápsulas según la presente invención. En la polimerización interfacial, tal como la policondensación interfacial, dos reactantes se encuentran en la interfase de las gotitas de emulsión y reaccionan rápidamente.
- En general, la polimerización interfacial requiere la dispersión de una fase oleófila en una fase acuosa continua o viceversa. Cada una de las fases contiene al menos un monómero disuelto (un primer componente de cáscara) que es capaz de reaccionar con otro monómero (un segundo componente de cáscara) que está disuelto en la otra fase. Al producirse la polimerización, se forma un polímero que es insoluble tanto en la fase acuosa como en la oleófila. Como consecuencia, el polímero formado tiene tendencia a precipitarse en la interfase de las fases oleófila y acuosa y forma por este medio una cáscara alrededor de la fase dispersa, que crece al progresar la polimerización. Preferiblemente, las cápsulas según la presente invención se preparan a partir de una dispersión oleófila en una fase acuosa continua.

Las cáscaras poliméricas típicas, formadas por polimerización interfacial, se seleccionan del grupo que consta de poliamidas, preparadas normalmente a partir de di u oligoaminas como primer componente de cáscara y de cloruros de diácido o políácido como segundo componente de cáscara, poliureas, preparadas normalmente a partir de di u oligoaminas como primer componente de cáscara y de di u oligoisocianatos como segundo componente de cáscara, poliuretanos, preparados normalmente a partir de di u oligoalcoholes como primer componente de cáscara y de di u oligoisocianatos como segundo componente de cáscara. La cáscara puede estar formada por combinaciones de estos polímeros.

En una realización particularmente preferida, la cáscara se compone de una combinación de un poliuretano y de una poliurea. En otra realización preferida, durante el paso de dispersión se emplea un disolvente inmiscible en agua, que se elimina por extracción de disolventes antes o después de la formación de la cáscara. En una realización particularmente preferida, el disolvente inmiscible en agua tiene un punto de ebullición por debajo de 100°C a presión normal. Como disolventes inmiscibles en agua se prefieren especialmente los ésteres.

Un disolvente inmiscible en agua es un disolvente orgánico que presenta una baja miscibilidad en agua. Baja miscibilidad se define como cualquier combinación agua-disolvente que forme un sistema de dos fases a 20°C cuando se mezclen en una proporción volumétrica de uno a uno.

El núcleo contiene uno o más reactivos químicos capaces de formar un producto de reacción al aplicarse luz UV. Estos uno o más reactivos químicos, también llamados de aquí en adelante "sustancias químicas reactivas", normalmente se incorporan en las cápsulas disolviéndolos en un disolvente orgánico que tenga una baja miscibilidad en agua y que tenga un punto de ebullición más bajo que el del agua. Un disolvente orgánico preferido es el acetato de etilo porque también entraña un bajo riesgo de inflamabilidad comparado con otros disolventes orgánicos.

En algunos casos, no obstante, puede omitirse el disolvente orgánico. Por ejemplo, el disolvente orgánico puede omitirse si en las cápsulas se emplean componentes reactivos líquidos, más preferiblemente monómeros u oligómeros catiónicos o curables por radicales libres que tengan una viscosidad inferior a 100 mPa·s, como reactivos químicos.

El método para preparar una dispersión de cápsulas incluye preferiblemente los siguientes pasos:

a) preparar una solución no acuosa de un primer reactante para formar la cáscara polimérica y las una o más sustancias químicas reactivas, opcionalmente en un disolvente orgánico que tiene una baja miscibilidad con agua y que tiene un punto de ebullición inferior al del agua,

b) preparar una solución acuosa de un segundo reactante para formar la cáscara polimérica,

c) dispersar la solución no acuosa a alto cizallamiento en la solución acuosa,

d) opcionalmente, extraer (*stripping*) el disolvente orgánico de la mezcla de la solución acuosa y de la solución no acuosa, y

e) preparar una cáscara polimérica alrededor de las una o más sustancias químicas reactivas mediante polimerización interfacial de los primer y segundo reactantes para formar la cáscara polimérica.

La dispersión de cápsulas puede entonces terminar de convertirse en una tinta de inyección por adición de p. ej. agua, humectantes, tensioactivos y otras sustancias por el estilo.

En el núcleo de la cápsula también pueden incluirse otros aditivos, tales como, por ejemplo, fotoestabilizadores, partículas y polímeros conductores, partículas magnéticas y otros componentes indicados para la aplicación específica para la que vaya a utilizarse la tinta de inyección.

#### Sustancias químicas reactivas fotocurables

Las sustancias químicas reactivas en el núcleo son sensibles a la luz UV. Las sustancias químicas reactivas curables por radiación UV contienen uno o más reactivos químicos, tales como un monómero, un oligómero o un polímero, que son curables por polimerización por radicales libres o por polimerización catiónica. En una realización preferida, el monómero, el oligómero o el polímero incluye al menos un grupo acrilato como grupo polimerizable.

Además del monómero, el oligómero o el polímero que es curable por polimerización por radicales libres o por polimerización catiónica y se encuentra en el núcleo de la cápsula, en el medio acuoso pueden incorporarse monómeros y oligómeros solubles en agua.

Preferiblemente, la tinta de inyección incluye al menos un fotoiniciador. Aunque en el medio acuoso pueden utilizarse fotoiniciadores solubles en agua o dispersables en agua, el al menos un fotoiniciador preferiblemente se encuentra presente en el núcleo de la cápsula. También preferiblemente, al menos un coiniador se encuentra presente en la tinta de inyección. Igualmente, el al menos un coiniador puede estar presente en el medio acuoso, pero preferiblemente se encuentra presente en el núcleo de la cápsula.

Puede usarse cualquier compuesto polimerizable comúnmente conocido en la técnica. Puede utilizarse una combinación de monómeros, oligómeros y/o polímeros. Los monómeros, oligómeros y/o polímeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad y puede emplearse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o polímeros mono-, di- o trifuncionales y de una funcionalidad superior.

- 5 Los compuestos curables por radicales libres particularmente preferidos para utilizarse en la tinta de inyección son los monómeros, oligómeros o prepolímeros de acrilato monofuncionales y/o polifuncionales, tales como acrilato de isoamilo, acrilato de estearilo, acrilato de laurilo, acrilato de octilo, acrilato de decilo, acrilato de isoamilstilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de 2-etilhexil-diglicol, acrilato de 2-hidroxibutilo, ácido 2-acriloiloxietilhexahidroftálico, acrilato de 10 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-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxí-3-fenoxipropilo, acrilato de éter vinílico, ácido 2-acriloiloxietilsuccínico, ácido 2-acriloxietilftálico, ácido 2-acriloxietil-2-hidroxietil-ftálico, acrilato flexible modificado con lactona, acrilato de *t*-butilciclohexilo, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de 15 polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de dimetiloltriclodecano, diacrilato de aducto de bisfenol A OE (óxido de etileno), diacrilato de aducto de bisfenol A OP (óxido de propileno), diacrilato de hidroxipivalato neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, diacrilato de dimetiloltriclodecano alcoxilado y diacrilato de politetrametilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de 20 trimetilolpropano modificado con OE, triacrilato de tri(propilenglicol), triacrilato de trimetilolpropano modificado con caprolactona, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritoetoxi, hexaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, tetraacrilato de glicerolpropoxi y hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactama o una *N*-vinilamida tal como, *N*-vinilcaprolactama o *N*-vinilformamida, o acrilamida o una acrilamida sustituida, tal como acrilolmorfolina.
- 25 Otros acrilatos monofuncionales adecuados incluyen acrilato de caprolactona, acrilato formal de trimetilolpropano cíclico, acrilato de nonil fenol etoxilado, acrilato de isodecilo, acrilato de isooctilo, acrilato de octildecilo, acrilato de fenol alcoxilado, acrilato de tridecilo y acrilato de ciclohexanona dimetanol alcoxilado.
- 30 Otros acrilatos difuncionales adecuados incluyen diacrilato de ciclohexanona dimetanol alcoxilado, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de dioxanglicol, diacrilato de dioxanglicol, diacrilato de ciclohexanona dimetanol, diacrilato de dietilenglicol y diacrilato de neopentilglicol.
- 35 Otros acrilatos trifuncionales adecuados incluyen triacrilato de glicerina propoxilado y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado o propoxilado.
- Otros acrilatos con una funcionalidad aún superior incluyen tetraacrilato de di-trimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, acrilatos de glicol metoxilados y ésteres de acrilato.
- 40 Además, los metacrilatos que corresponden con los acrilatos mencionados anteriormente pueden usarse con estos acrilatos. De los metacrilatos, se prefieren metacrilato de metoxipolietilenglicol, metacrilato de metoxitrietilenglicol, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de ciclohexilo, dimetacrilato de tetraetilenglicol y dimetacrilato de polietilenglicol debido a su velocidad de curado relativamente alta y adhesión mayor a una superficie receptora de tinta.
- 45 Además, la tinta de inyección puede contener también oligómeros polimerizables. Ejemplos de estos oligómeros polimerizables incluyen acrilatos epoxi, acrilatos de uretano alifáticos, acrilatos de uretano aromáticos, acrilatos de poliéster y oligómeros acrílicos de cadena lineal.
- 50 Ejemplos adecuados de compuestos de estireno son estireno, *p*-metilestireno, *p*-metoxiestireno,  $\beta$ -metilestireno, *p*-metil- $\beta$ -metilestireno,  $\alpha$ -metilestireno y *p*-metoxi- $\beta$ -metilestireno.
- Ejemplos adecuados de compuestos de vinilnaftaleno son 1-vinilnaftaleno,  $\alpha$ -metil-1-vinilnaftaleno,  $\beta$ -metil-1-vinilnaftaleno, 4-metil-1-vinilnaftaleno y 4 metoxi-1-vinilnaftaleno.
- 55 Ejemplos adecuados de compuestos de *N*-vinilo heterocíclicos son *N*-vinilcarbazol, *N*-vinilpirrolidona, *N*-vinilindol, *N*-vinilpirrol, *N*-vinilfenotiacina, *N*-vinilacetanilida, *N*-viniletilacetamida, *N*-vinilsuccinimida, *N*-vinilftalimida, *N*-vinilcaprolactama y *N*-vinilimidazol.
- 60 En una realización preferida, el compuesto curable por radicales libres en la tinta de inyección incluye al menos un monómero seleccionado del grupo que consta de *N*-vinilcaprolactama, acrilato de fenoxietilo, diacrilato de dipropilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol y acrilato formal de trimetilolpropano cíclico.
- 65 El compuesto polimerizable puede también ser un compuesto catiónicamente polimerizable. Ejemplos adecuados de compuestos curables catiónicamente pueden encontrarse en *Advances in Polymer Science*, 62, páginas 1 a 47

(1984) por J. V. Crivello.

El compuesto curable catiónico puede contener al menos un grupo olefina, tioéter, acetal, tioxano, tietano, aziridina, N-, O-, S- o P-heterociclo, aldehído, lactama o éster cíclico.

5 Ejemplos de compuestos polimerizables catiónicos incluyen monómeros y/u oligómeros, epóxidos, éteres vinílicos, estirenos, oxetanos, oxazolinas, vinilnaftalenos, compuestos heterocíclicos de N-vinilo y compuestos de tetrahidrofurfurilo.

10 Los compuestos curables catiónicos adecuados que tienen al menos un grupo epoxi se indican en el "Handbook of Epoxy Resins" de Lee y Neville, McGraw Hill Book Company, Nueva York (1967) y en "Epoxy Resin Technology" de P. F. Bruins, John Wiley & Sons, New York (1968).

15 Ejemplos de compuestos curables catiónicos que tienen al menos un grupo epoxi incluyen 1,4-butanodiol diglicidil éter, 3-(bis(glicidiloximetil)metoxi)-1,2-propanodiol, óxido de limoneno, 2-bifenil glicidil éter, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexano, epóxidos basados en epiclorhidrina-bisfenol S, estirénicos epoxidizados y más epóxidos basados en epiclorhidrina-bisfenol F y A y novolacs epoxidizados.

20 Los compuestos epoxi adecuados que comprenden al menos dos grupos epoxi en la molécula son poliepóxido alicíclico, poliglicidil éster de ácido polibásico, poliglicidil éter de poliol, poliglicidil éter de polioxialquilenglicol, poliglicidil éster de poliol aromático, poliglicidil éter de poliol aromático, compuesto de poliepoxi uretano y poliepoxi polibutadieno.

25 Ejemplos de bisepóxidos cicloalifáticos incluyen copolímeros de epóxidos y componentes hidroxilo tales como glicoles, polioles o éter vinílicos, tales como 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexilcarboxilato, adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo), bisepóxido de limoneno y diglicidil éster de ácido hexahidroftálico.

30 Ejemplos de éteres vinílicos que tienen al menos un grupo de éter vinílico incluyen etil vinil éter, n-butil vinil éter, isobutil vinil éter, octadecil vinil éter, ciclohexil vinil éter, butanodiol divinil éter, hidroxil butil vinil éter, ciclohexano dimetanol monovinil éter, fenil vinil éter, p-metilfenil vinil éter, p-metoxifenil vinil éter,  $\alpha$ -metilfenil vinil éter,  $\beta$ -metilisobutil vinil éter y  $\beta$ -cloroisobutil vinil éter, dietilenglicol divinil éter, trietilenglicol divinil éter, n-propil vinil éter, isopropil vinil éter, dodecil vinil éter, dietilenglicol monovinil éter, ciclohexanodimetanol divinil éter, 4-(viniloxi)butil benzoato, bis[4-(vinil oxo)butil]adipato, bis[4-(vinil oxo)butil]succinato, 4-(viniloxi metil)ciclohexilmetil benzoato, bis[4-(viniloxi)butil]isofalato, bis[4-(viniloximetil) ciclohexil]metil]glutarato, tris[4-(viniloxi)butil]trimelitato, esteatita de 4-

35 (viniloxi)butilo, bis[4-(viniloxi)butil]hexanodil-biscarbamato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]tereftalato, bis[4-(viniloxi)metil]ciclohexil]metil]isofalato, bis[4-(viniloxi)butil](4-metil-1,3-fenileno)-biscarbamato, bis[4-(viniloxi)butil](metilendi-4,1-fenileno)biscarbamato y 3-amino-1-propanol vinil éter.

40 Ejemplos adecuados de compuestos de oxetano que tienen al menos un grupo oxetano incluyen 3-etil-3-hidroloximetil-1-oxetano, la mezcla oligomérica 1,4-bis[3-etil-3-oxetanil metoxi]metil]benceno, 3-etil-3-fenoximetil-oxetano, bis ([1-etil(3-oxetanil)]metil) éter, 3-etil-3-(2-etilhexiloxi)metil]oxetano, 3-etil-[(tri-etoxisilil propoxi)metil]oxetano y 3,3-dimetil-2(p-metoxi-fenil)-oxetano.

45 Si el uno o más reactivos químicos en el núcleo de la cápsula es o son uno o más compuestos curables por radicales libres, entonces el fotoiniciador es un fotoiniciador Norrish de tipo I o II. Si el uno o más reactivos químicos en el núcleo de la cápsula es o son uno o más compuestos curables catiónicamente, entonces el fotoiniciador es un fotoiniciador catiónico.

50 El fotoiniciador es preferiblemente un iniciador de radicales libres. Pueden distinguirse dos tipos de fotoiniciadores de radicales libres para utilizarlos en las tintas de inyección de la presente invención. Un iniciador Norrish tipo I es un iniciador que se desdobra tras la excitación produciendo el radical iniciador de forma inmediata. Un iniciador Norrish tipo II es un fotoiniciador que se activa mediante radiación actínica y forma radicales libres por abstracción de hidrógeno a partir de un segundo compuesto que se convierte en el verdadero radical libre iniciador. Este segundo compuesto se denomina co-iniciador o sinergista de polimerización. Tanto los fotoiniciadores de tipo I como los de

55 tipo II pueden emplearse en la presente invención solos o combinados.

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

60 Ejemplos específicos de fotoiniciadores pueden incluir, sin limitación, los siguientes compuestos o combinaciones de los mismos: benzofenona y benzofenonas sustituidas, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, tioxantonas como isopropiltioxantona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-(4-morfolinofenil)butan-1-ona, dimetilcetal bencilo, óxido de bis-(2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, 2-metil-1-[4-(metiltilio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona o

65 5,7-diiodo-3-butoxi-6-fluorona.

Entre los fotoiniciadores adecuados disponibles en el mercado se incluyen Irgacure™ 184, Irgacure™ 500, Irgacure™ 907, Irgacure™ 369, Irgacure™ 1700, Irgacure™ 651, Irgacure™ 819, Irgacure™ 1000, Irgacure™ 1300, Irgacure™ 1870, Darocur™ 1173, Darocur™ 2959, Darocur™ 4265 y Darocur™ ITX, disponibles en CIBA SPECIALTY CHEMICALS, Lucerin™ TPO, disponible en BASF AG, Esacure™ KT046, Esacure™ KIP150, Esacure™ KT37 y Esacure™ EDB, disponibles en LAMBERTI, H-Nu™ 470 y H-Nu™ 470X, disponibles en SPECTRA GROUP Ltd.

Por razones de seguridad, el fotoiniciador es preferiblemente un denominado fotoiniciador de difusión impedida. Un fotoiniciador de difusión impedida es un fotoiniciador que presenta una movilidad muy inferior en una capa curada de la tinta de inyección curable que un fotoiniciador monofuncional, como benzofenona. Pueden emplearse varios métodos para reducir la movilidad del fotoiniciador. Uno de ellos consiste en aumentar el peso molecular de los fotoiniciadores con el fin de reducir la velocidad de difusión, por ejemplo fotoiniciadores poliméricos. Otro de ellos es aumentar su reactividad con el fin de integrarlo en la red de polimerización, por ejemplo, emplear fotoiniciadores multifuncionales (que comprenden 2, 3 o más grupos fotoiniciadores) y fotoiniciadores polimerizables. El fotoiniciador de difusión impedida se selecciona preferiblemente del grupo que consta de fotoiniciadores multifuncionales, fotoiniciadores oligoméricos, fotoiniciadores poliméricos y fotoiniciadores polimerizables. Lo más preferiblemente, el fotoiniciador de difusión impedida es un iniciador polimerizable o un fotoiniciador polimérico.

Fotoiniciadores de difusión impedida adecuados son también aquellos descritos en **EP 2053101 A** (AGFA) en los párrafos [0074] y [0075] para fotoiniciadores difuncionales y multifuncionales, en los párrafos [0077] a [0080] para fotoiniciadores poliméricos y en los párrafos [0081] a [0083] para fotoiniciadores polimerizables.

Otros fotoiniciadores polimerizables preferidos son aquellos descritos en los documentos **EP 2065362 A** (AGFA) y **EP 2161264 A** (AGFA), incorporados al presente documento como referencia.

Cuando el núcleo de la cápsula contiene uno o más compuestos catiónicamente curables por radicales, el núcleo contiene al menos un fotoiniciador catiónico. Un fotoiniciador catiónico es un compuesto que genera un ácido e inicia la polimerización catiónica cuando se expone a luz UV. Puede utilizarse cualquier fotoiniciador catiónico conocido. El fotoiniciador catiónico puede utilizarse solo como iniciador único o como una mezcla de dos o más iniciadores.

Entre los iniciadores de polimerización fotocatiónica adecuados se incluyen las sales de diazonio, las sales de fosfonio, las sales de sulfonio, las sales de yodonio, los sulfonatos de imida, los sulfonatos de oxima, las disulfonas diazoicas, las disulfonas y los sulfonatos de o-nitrobencilo. En los documentos **US 2006222832 A** (FUJI), **US 3779778** (3M) y **US 2008055379 A** (KONICA) se describen ejemplos de estos fotoiniciadores catiónicos.

Una cantidad preferida de los uno o más fotoiniciadores de radicales libres y/o catiónicos se encuentra entre el 0% en peso y el 30% en peso, más preferiblemente entre el 0,1% en peso y el 20% en peso y lo más preferiblemente entre el 0,3% en peso y el 15% en peso con respecto al peso total de la composición polimerizable.

Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, la tinta de inyección curable por radicales libres puede contener, además, coiniadores. Ejemplos adecuados de estos coiniadores pueden categorizarse en tres grupos:

1. aminas alifáticas terciarias tales como metildietanolamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, trietilamina y N-metilmorfolina,
  2. aminas aromáticas tales como amilparadimetilaminobenzoato, 2-n-butoxietil-4-(dimetilamino) benzoato, 2-(dimetilamino)etilbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato y 2-etilhexil-4-(dimetilamino)benzoato, y
  3. aminas (met)acriladas tales como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por ejemplo dietilaminoetilacrilato) o N-morfolinoalquil-(met)acrilatos (por ejemplo N-morfolinoetil-acrilato).
- Se prefieren aminobenzoatos como coiniadores.

Por razones de seguridad, los uno o más coiniadores incluidos en la tinta de inyección curable por radiación UV acuosa son preferiblemente coiniadores de difusión impedida. Un coiniador de difusión impedida se selecciona preferiblemente del grupo que consta de coiniadores no poliméricos difuncionales o multifuncionales, coiniadores oligoméricos o poliméricos y coiniadores polimerizables. Más preferiblemente, el coiniador de difusión impedida se selecciona del grupo que consta de coiniadores poliméricos y coiniadores polimerizables.

La cantidad del coiniador en la tinta de inyección curable por radicales libres se encuentra preferiblemente entre el 0,1% en peso y el 50% en peso, más preferiblemente entre el 0,5% en peso y el 25% en peso y lo más preferiblemente entre el 1% en peso y el 10% en peso con respecto al peso total de la composición polimerizable.

La tinta de inyección curable por radicales libres también puede contener además al menos un inhibidor para mejorar la estabilidad térmica de la composición polimerizable en el núcleo de la cápsula.

Entre los inhibidores de polimerización adecuados se incluyen antioxidantes de tipo fenol, fotoestabilizadores de amina con impedimento estérico, antioxidantes de tipo fósforo y monometil éter de hidroquinona utilizado comúnmente en monómeros de (met)acrilato. También pueden utilizarse hidroquinona, t-butilcatecol, pirogalol y 2,6-

di-terc.butil-4-metilfenol (=BHT).

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

El inhibidor es preferiblemente un inhibidor polimerizable.

Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización puede reducir la velocidad de curado, es preferible que se determine la cantidad capaz de evitar la polimerización antes del mezclado. Preferiblemente, la cantidad de un inhibidor de polimerización es inferior al 5% en peso con respecto al peso total de la composición curable por radicales libres o curable cationicamente, más preferiblemente inferior al 3% en peso composición curable por radicales libres o curable cationicamente.

#### Medio acuoso

Las cápsulas están dispersas en un medio acuoso. El medio acuoso puede componerse de agua, pero incluye preferiblemente uno o más disolventes orgánicos. Otros compuestos, como por ejemplo monómeros y oligómeros, tensioactivos, colorantes, compuestos alcalinos y fotoestabilizadores, pueden disolverse o dispersarse en el medio acuoso.

Los uno o más disolventes orgánicos pueden añadirse por diferentes razones. Por ejemplo, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de un disolvente orgánico para mejorar la disolución de un compuesto en el medio acuoso.

El medio acuoso puede contener al menos un humectante para prevenir la obstrucción de la boquilla gracias a su capacidad para disminuir la velocidad de evaporación de la tinta de inyección, particularmente el agua en la tinta de inyección. Un humectante es un disolvente orgánico cuyo punto de ebullición es superior a la de agua.

Entre los humectantes adecuados se incluyen triacetina, N-metil-2-pirrolidona, glicerol, urea, tiourea, etilen urea, alquil urea, alquil tiourea, dialquil urea y dialquil tiourea, dioles, incluidos etanodiolos, propanodiolos, propanotrioles, butanodiolos, pentanodiolos, y hexanodiolos, glicoles, incluidos propilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas y derivados de los mismos. Un humectante preferido es el glicerol.

Preferiblemente, el humectante se añade a la formulación de tinta de inyección en una cantidad de entre el 0,1 y el 20% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Preferiblemente, el medio acuoso contiene al menos un agente tensioactivo. El agente tensioactivo puede ser aniónico, catiónico, no iónico o zwitteriónico y se añade preferiblemente en una cantidad inferior al 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección y más preferiblemente en una cantidad inferior al 5% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Entre los tensioactivos adecuados se incluyen sales de ácidos grasos, ésteres de sales de un alcohol superior, sales de sulfonato de alquilbenceno, sales de ésteres de sulfosuccinato y sales de ésteres de fosfato de un alcohol superior (por ejemplo, dodecilbenceno sulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico), aductos de óxido de etileno de un alcohol superior, aductos de óxido de etileno de un alquilfenol, aductos de óxido de etileno de un éster de ácido graso de alcohol polihídrico, aductos de acetilenglicol y de óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, nonilfenil éter de polioxietileno y SURFYNOL™ 104, 440, 465 y TG, disponible en AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

El medio acuoso puede contener un biocida para evitar las proliferaciones microbianas no deseadas que pueden producirse en la tinta de inyección con el paso del tiempo. El biocida puede usarse solo o combinado.

Entre los biocidas adecuados para la tinta de inyección de la presente invención se incluyen deshidroacetato de sodio, 2-fenoxietanol, benzoato de sodio, piridinio-1-óxido de sodio, p-hidroxibenzoato de etilo y 1,2-benzisotiazolin-3-ona y sales de los mismos.

Los biocidas preferidos son Proxel™ GXL y Proxel™ Ultra 5, disponibles en ARCH UK BIOCIDES, y Bronidox™, disponible en COGNIS.

Al medio acuoso se añade, preferiblemente, una cantidad de biocida de entre el 0,001 y el 3% en peso, más preferiblemente de entre el 0,01 y el 1,0% en peso con respecto, en ambos casos, al peso total de la tinta de inyección.

El medio acuoso puede contener además al menos un agente espesante para ajustar la viscosidad en la tinta de inyección.

Entre los espesantes adecuados se incluyen urea o derivados de urea, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, quitina derivada, almidón derivado, carragenano, pululano, proteínas, poli(ácido estirenosulfónico), poli(anhídrido estiren-comaleico), poli(anhídrido alquil vinil éter-comaleico), poli(acrilamida, poli(acrilamida parcialmente hidrolizada, poli(ácido acrílico), poli(alcohol vinílico), poli(acetato vinílico parcialmente hidrolizado), poli(acrilato hidroxietílico), poli(metil vinil éter), polivinilpirrolidona, poli(2-vinilpiridina), poli(4-vinilpiridina) y poli(cloruro dialildimetilamonio).

Se añade, preferiblemente, una cantidad de espesante de entre el 0,01 y el 20% en peso, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 10% en peso en relación con la tinta de inyección.

La tinta de inyección según la presente invención puede contener además al menos un antioxidante para mejorar la estabilidad de almacenamiento de una imagen.

Como antioxidante para mejorar la estabilidad de almacenamiento de una imagen se puede utilizar en la presente invención una variedad de agentes antidecoloración del tipo orgánico y del tipo de complejo metálico. Entre los agentes antidecoloración orgánicos se incluyen hidroquinonas, alcoxifenoles, dialcoxifenoles, fenoles, anilinas, aminas, indanos, cumaronas, alcoxianilinas y heterociclos. Entre los complejos metálicos se incluyen complejos de níquel y complejos de cinc. Más en particular, compuestos como los descritos en Research Disclosure, N° 17643, VII, Sección I o J, N° 15162, N° 18716, columna izquierda a la página 650, N° 36544, página 527, N° 307105, página 872, y la patente citada en N° 15162, y compuestos según la fórmula de los compuestos típicos y ejemplos de compuestos descritos a las páginas 127 a 137 del documento **JP 62215272 A** (FUJI).

Se añade una cantidad de estabilizador de entre el 0,1 y el 30% en peso, más preferiblemente de entre el 1 y el 10% en peso en relación con el peso total de la tinta de inyección.

El medio acuoso puede contener al menos un regulador de pH. Entre los reguladores de pH adecuados se incluyen aminas orgánicas, NaOH, KOH, NEt<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En una realización preferida, las tintas de inyección tienen un pH superior a 7. Un pH de 7, 8 o más puede influir de manera ventajosa en la estabilización electrostática de las cápsulas, especialmente cuando los grupos dispersantes son grupos ácido carboxílico.

El medio acuoso también puede contener partículas de látex polimérico. No existen restricciones reales en cuanto al tipo de látex polimérico usado en el medio acuoso. El látex polimérico es preferiblemente un látex autodispersante, es decir un látex que contiene grupos iónicos o ionizables tales como, por ejemplo, los grupos dispersantes de las cápsulas.

El látex de polímero puede seleccionarse entre un látex basado en acrilato, un látex basado en estireno, un látex basado en poliéster y un látex basado en poliuretano. El látex de polímero es preferiblemente un látex de poliuretano, más preferiblemente un látex de poliuretano autodispersante. El término "basado en poliuretano" significa que la mayor parte del polímero en el látex de polímero se compone de poliuretano. Preferiblemente al menos un 50% en peso, más preferiblemente al menos un 70% en peso del polímero en el látex de poliuretano se compone de poliuretano.

En una realización particularmente preferida, el medio acuoso contiene partículas de látex interreticulables, más preferiblemente partículas de látex interreticulables basadas en poliuretano.

En el documento **EP 2467434 A** (HP) se divulgan ejemplos adecuados de partículas de látex interreticulables, pero, preferiblemente, la interreticulación se obtiene utilizando grupos (met)acrilato, en particular cuando las sustancias químicas reactivas en el núcleo de las cápsulas son sustancias químicas reactivas curables por radiación UV.

Preferiblemente se usa un reticulante para reticular los monómeros polimerizados de las partículas de látex con el fin de mejorar la durabilidad de la partícula de látex. El reticulante puede ser un compuesto separado o un monómero reticulante. Por ejemplo, en un látex basado (parcialmente) en acrilato, el reticulante puede ser un monómero polifuncional u oligómeros tales como, sin limitarse a los mismos, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de bisfenol A etoxilado, tri- y tetraacrilato de pentaeritritol, N,N'-metilen-bis-acrilamida, divinilbenceno y mezclas de los mismos. Cuando están presentes, los reticulantes comprenden preferiblemente de 0,1% en peso a 15% en peso de los monómeros polimerizados.

El látex de polímero en la invención es preferiblemente un látex de polímero autodispersante y más preferiblemente un látex de polímero autodispersante que tiene un grupo carboxilo. Que un látex de polímero sea autodispersante significa que no requiere un emulsionante libre y que puede entrar en un estado dispersado en un medio acuoso incluso en ausencia de otros tensioactivos debido a que hay un grupo funcional, preferiblemente un grupo ácido o una sal del mismo, enlazado covalentemente al látex. A la hora de preparar un látex de polímero autodispersante se

emplea preferiblemente un monómero que contiene un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido sulfónico o un grupo ácido fosfórico.

Entre los ejemplos específicos del monómero de ácido carboxílico insaturado se incluyen el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico, el ácido itacónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido citracónico y el ácido 2-metacrililoiloximetilsuccínico. Entre los ejemplos específicos del monómero de ácido sulfónico insaturado se incluyen el ácido estirenosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el ácido 3-sulfopropil(met)acrilato y el bis-(3-sulfopropil)-itaconato. Entre los ejemplos específicos del monómero de ácido fosfórico insaturado se incluyen el ácido vinilfosfórico, el vinilfosfato y el bis(metacriloxietil)fosfato, el difenil-2-acrililoiloxietilfosfato, el difenil-2-metacrililoiloxietilfosfato y el dibutil-2-acrililoiloxietilfosfato.

Preferiblemente, el látex tiene una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de no más de 70°C, más preferiblemente no más de 50°C.

Preferiblemente, la temperatura mínima de formación de película (MFT) del látex polimérico se encuentra entre los -50 y los 70°C, más preferiblemente entre los -40 y los 50°C.

Preferiblemente, el tamaño medio de las partículas de látex en la tinta de inyección es inferior a 300 nm, más preferiblemente inferior a 200 nm, como medido por difracción láser, por ejemplo, utilizando un Beckman Coulter™ LS 13320.

#### Colorantes

Los colorantes utilizados en la tinta de inyección pueden ser tintes, pigmentos o una combinación de ambos. Pueden emplearse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos.

No hay ninguna limitación particular en cuanto al colorante que hay que usar, y puede seleccionarse apropiadamente de entre varios colorantes conocidos según la aplicación. Por ejemplo, se prefiere el uso de un pigmento para formar una imagen superior en cuanto a su resistencia a la decoloración y a los agentes meteorológicos. Por el contrario, se prefiere usar un tinte cuando se quiere formar sobre una película transparente una imagen superior en cuanto a su transparencia. Como tinte puede utilizarse tanto un tinte soluble en agua como uno soluble en aceite. Preferiblemente, el tinte es un tinte soluble en aceite porque puede incorporarse en el núcleo de la cápsula y presenta una resistencia al agua mucho mejor que las imágenes impresas con tintes solubles en agua en el medio acuoso. De hecho, se ha observado que colorantes tales como los tintes dispersos están bien protegidos cuando se incorporan en el núcleo de la cápsula, incluso frente a sustancias químicas agresivas como el hipoclorito. A esto último puede sacársele partido en la impresión por inyección de tinta sobre textiles para permitir una limpieza a fondo utilizando detergentes concentrados.

Preferiblemente, el colorante es un pigmento o un tinte polimérico por motivos de resistencia a la luz.

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

En los párrafos [0128] a [0138] del documento **WO 2008/074548** (AGFA GRAPHICS) se divulgan pigmentos adecuados.

Una ventaja de incluir los pigmentos en el núcleo de la cápsula es que no es realmente necesaria una gran estabilidad de dispersión del pigmento, ya que las cápsulas en la tinta de inyección estabilizan la dispersión. Siempre que los pigmentos estén lo suficientemente dispersos como para poder manejarse en el proceso de formación de cápsulas, no será necesario optimizar la estabilidad de dispersión.

Alternativamente, las partículas de pigmento pueden incluirse en el medio acuoso. El pigmento de color puede dispersarse utilizando un dispersante polimérico, pero preferiblemente se emplea un pigmento autodispersante. Éste impide la interacción del dispersante polimérico con los grupos dispersantes de las cápsulas en la tinta de inyección, puesto que la estabilidad de dispersión del pigmento se logra mediante la misma técnica de estabilización electrostática que se utilizó para las cápsulas.

Un pigmento autodispersante es un pigmento que presenta en su superficie grupos hidrófilos aniónicos o catiónicos covalentemente enlazados, tales como grupos formadores de sales o los mismos grupos que se utilizaron como grupos dispersantes para las cápsulas, los cuales permiten que el pigmento se disperse en un medio acuoso sin tener que usar un tensioactivo o una resina.

La tecnología para fabricar pigmentos autodispersantes es ampliamente conocida. Por ejemplo, en el documento **EP 1220879 A** (CABOT) se dan a conocer pigmentos que tiene unidos a) al menos un grupo éster y b) al menos un

grupo iónico orgánico y al menos un contraión anfifílico, en los que el contraión anfifílico tiene una carga opuesta a la del grupo iónico orgánico que es adecuada para elaborar tintas de inyección. Además, en el documento **EP 906371 A** (CABOT) se divulga un pigmento de color modificado en superficie adecuado que tiene unidos grupos orgánicos hidrófilos que contienen uno o más grupos iónicos o grupos ionizables. Entre los pigmentos autodispersantes de color adecuados que se encuentran disponibles en el mercado están, por ejemplo, los colorantes para inyección de tinta CAB-O-JET™ de CABOT.

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

El tamaño medio de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 y 1 µm, más preferiblemente de entre 0,070 y 0,300 µm y particularmente preferiblemente de entre 0,080 y 0,200 µm. Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento no supera los 0,150 µm. El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento se determina con un Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta se diluye con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los ajustes de medición del BI90plus son: 5 ensayos a 23 °C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

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

La Tabla 2 en el párrafo [0116] del documento **WO 2008/074548** (AGFA GRAPHICS) describe pigmentos blancos adecuados. El pigmento blanco es preferiblemente un pigmento con un índice de refracción superior a 1,60. Los pigmentos blancos pueden emplearse individualmente o en combinación. Para el pigmento con un índice de refracción superior a 1,60 se emplea preferiblemente dióxido de titanio. En los párrafos [0117] y [0118] del documento **WO 2008/074548** (AGFA GRAPHICS) se describen pigmentos de dióxido de titanio adecuados.

Además, se pueden usar colorantes especiales, tales como pigmentos fluorescentes para crear efectos especiales en la ropa, y pigmentos metálicos para darles a los textiles un aspecto lujoso mediante la impresión de colores dorados y plateados.

Si el pigmento de color se incluye en el núcleo de la cápsula, se utiliza ventajosamente un dispersante polimérico para mejorar la estabilidad de dispersión y facilitar el manejo durante la fabricación de las cápsulas.

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

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

Dispersantes adecuados son los dispersantes DISPERBYK™, disponibles en BYK CHEMIE, los dispersantes JONCRYL™, disponibles en JOHNSON POLYMERS, y los dispersantes SOLSPERSE™, disponibles en ZENECA.

En el documento MC CUTCHEON, *Functional Materials, North American Edition*, Glen Rock, N.J.: Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, págs. 110-129, se describe una lista detallada de dispersantes no poliméricos y algunos dispersantes poliméricos.

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

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

- 10 Preferiblemente, los pigmentos están presentes en una proporción del 0,01 al 15% en peso, más preferiblemente en una proporción del 0,05 al 10% en peso y lo más preferiblemente en una proporción del 0,1 al 5% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección. Para las tintas de inyección blancas, el pigmento blanco está presente, preferiblemente, en una proporción del 3% al 40%, más preferiblemente en una proporción del 5% al 35% en peso, cada uno con respecto al peso de la tinta de inyección. Una cantidad inferior al 3% en peso no permite obtener la potencia de cobertura suficiente.

En general, los tintes sufren de más decoloración que los pigmentos, pero no generan problemas de eyectabilidad.

- 20 Entre los tintes adecuados para la tinta de inyección de la presente invención se incluyen tintes directos, tintes ácidos, tintes básicos, tintes a base de disolvente y tintes reactivos.

- Entre los tintes directos adecuados para la tinta de inyección de la presente invención se incluyen C.I. Direct Yellow 1, 4, 8, 11, 12, 24, 26, 27, 28, 33, 39, 44, 50, 58, 85, 86, 100, 110, 120, 132, 142 y 144, C.I. Direct Red 1, 2, 4, 9, 11, 134, 17, 20, 23, 24, 28, 31, 33, 37, 39, 44, 47, 48, 51, 62, 63, 75, 79, 80, 81, 83, 89, 90, 94, 95, 99, 220, 224, 227 y 343, C.I. Direct Blue 1, 2, 6, 8, 15, 22, 25, 71, 76, 78, 80, 86, 87, 90, 98, 106, 108, 120, 123, 163, 165, 192, 193, 194, 195, 196, 199, 200, 201, 202, 203, 207, 236 y 237 y C.I. Direct Black 2, 3, 7, 17, 19, 22, 32, 38, 51, 56, 62, 71, 74, 75, 77, 105, 108, 112, 117 y 154.

- 30 Entre los tintes ácidos adecuados para la tinta de inyección de la presente invención se incluyen C.I. Acid Yellow 2, 3, 7, 17, 19, 23, 25, 20, 38, 42, 49, 59, 61, 72 y 99, C.I. Acid Orange 56 y 64, C.I. Acid Red 1, 8, 14, 18, 26, 32, 37, 42, 52, 57, 72, 74, 80, 87, 115, 119, 131, 133, 134, 143, 154, 186, 249, 254 y 256, C.I. Acid Violet 11, 34 y 75, C.I. Acid Blue 1, 7, 9, 29, 87, 126, 138, 171, 175, 183, 234, 236 y 249, C.I. Acid Green 9, 12, 19, 27 y 41 y C.I. Acid Black 1, 2, 7, 24, 26, 48, 52, 58, 60, 94, 107, 109, 110, 119, 131 y 155.

- 35 Entre los tintes reactivos adecuados para la tinta de inyección de la presente invención se incluyen C.I. Reactive Yellow 1, 2, 3, 14, 15, 17, 37, 42, 76, 95, 168 y 175, C.I. Reactive Red 2, 6, 11, 21, 22, 23, 24, 33, 45, 111, 112, 114, 180, 218, 226, 228 y 235, C.I. Reactive Blue 7, 14, 15, 18, 19, 21, 25, 38, 49, 72, 77, 176, 203, 220, 230 y 235, C.I. Reactive Orange 5, 12, 13, 35 y 95, C.I. Reactive Brown 7, 11, 33, 37 y 46, C.I. Reactive Green 8 y 19, C.I. Reactive Violet 2, 4, 6, 8, 21, 22 y 25, y C.I. Reactive Black 5, 8, 31 y 39.

Entre los tintes básicos adecuados para la tinta de inyección de la presente invención se incluyen C.I. Basic Yellow 11, 14, 21 y 32, C.I. Basic Red 1, 2, 9, 12 y 13, C.I. Basic Violet 3, 7 y 14, y C.I. Basic Blue 3, 9, 24 y 25.

- 45 En una realización preferida, los tintes son tintes dispersos. Los tintes dispersos son tintes insolubles en agua y son los únicos tintes que son capaces de teñir las fibras de poliéster y de acetato. Tales tintes son particularmente útiles, ya que pueden incorporarse fácilmente en el núcleo de las cápsulas. Una molécula de tinte disperso está basada en una molécula de azobenceno o de antraquinona a la que están unidos grupos nitro, amina, hidroxilo, etc.

- 50 Disperse Red 1, Disperse Orange 37, Disperse Red 55 y Disperse Blue 3 son ejemplos adecuados de tintes dispersos. Estos colorantes pueden utilizarse como componente único o pueden mezclarse con más de un colorante del mismo tipo o de tipos distintos para mejorar la calidad de imagen.

- 55 Como tintes dispersos para uso en la tinta de la presente invención puede usarse tintes dispersos conocidos. Entre los se incluyen particularmente C.I. Disperse Yellow 42, 49, 76, 83, 88, 93, 99, 114, 119, 126, 160, 163, 165, 180, 183, 186, 198, 199, 200, 224 y 237, C.I. Disperse Orange 29, 30, 31, 38, 42, 44, 45, 53, 54, 55, 71, 73, 80, 86, 96, 118 y 119, C.I. Disperse Red 73, 88, 91, 92, 111, 127, 131, 143, 145, 146, 152, 153, 154, 179, 191, 192, 206, 221, 258, 283, 302, 323, 328 y 359, C.I. Disperse Violet 26, 35, 48, 56, 77 y 97, C.I. Disperse Blue 27, 54, 60, 73, 77, 79, 79:1, 87, 143, 165, 165:1, 165:2, 181, 185, 197, 225, 257, 266, 267, 281, 341, 353, 354, 358, 364, 365 y 368, y similares, y pueden usarse los tintes que son adecuados para obtener el matiz y las resistencias en la aplicación.

En el caso de la impresión por inyección de tinta sobre textiles, se prefieren especialmente colorantes de tinte por sublimación, difusión de tinte y dispersión térmica porque tienen una gran afinidad por ciertos materiales resinosos o poliméricos sintéticos.

- 65 Se usa preferiblemente un conjunto de tintas de inyección que contienen tintes dispersos, por ejemplo un conjunto

de tintas de inyección CMYK.

Una tinta de inyección cian preferida (tinta "C") contiene un tinte disperso seleccionado del grupo que consta de C.I. Disperse Blue 27, C.I. Disperse Blue 60, C.I. Disperse Blue 73, C.I. Disperse Blue 77, C.I. Disperse Blue 77:1, C.I. Disperse Blue 87, C.I. Disperse Blue 257, C.I. Disperse Blue 367 y mezclas de los mismos.

Una tinta de inyección magenta preferida (tinta "M") contiene un tinte disperso magenta seleccionado del grupo que consta de C.I. Disperse Red 55, C.I. Disperse Red 60, C.I. Disperse Red 82, C.I. Disperse Red 86, C.I. Disperse Red 86: 1, C.I. Disperse Red 167:1, C.I. Disperse Red 279 y mezclas de los mismos.

Una tinta de inyección amarilla preferida (tinta "Y") contiene un tinte disperso amarillo seleccionado del grupo que consta de C.I. Disperse Yellow 64, C.I. Disperse Yellow 71, C.I. Disperse Yellow 86, C.I. Disperse Yellow 114, C.I. Disperse Yellow 153, C.I. Disperse Yellow 233, C.I. Disperse Yellow 245 y mezclas de los mismos.

Una tinta de inyección negra preferida (tinta "K") contiene un tinte disperso negro o una mezcla de tintes dispersos de color distinto que se selecciona de manera que la mezcla tenga un color negro.

Preferiblemente, el conjunto de tintas de inyección contiene otras tintas de inyección de color, más preferiblemente al menos una tinta de inyección que contiene un tinte disperso seleccionado del grupo que consta de C.I. Disperse Violet 26, C.I. Disperse Violet 33, C.I. Disperse Violet 36, C.I. Disperse Violet 57, C.I. Disperse Orange 30, C.I. Disperse Orange 41, C.I. Disperse Orange 61 y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, la cantidad de los pigmentos y/o las tintas se encuentra en el rango de 0,1 a 20% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

#### Agentes de conversión termo-óptica

La tinta de inyección, preferiblemente el núcleo de las cápsulas, puede contener un agente de conversión termo-óptica para la conversión de radiación electromagnética en calor cuando la imagen impresa por inyección de tinta se exponga a una fuente de luz infrarroja tal como un láser, un diodo láser o un LED.

El agente de conversión termo-óptica puede ser cualquier compuesto adecuado que absorba luz en el intervalo de longitudes de onda de emisión de la fuente de luz infrarroja.

Preferiblemente, el agente de conversión termo-óptica es un tinte infrarrojo, ya que esto facilita su manejo para introducirlo en la tinta de inyección. El tinte absorbedor de rayos infrarrojos puede incluirse en el medio acuoso, pero preferiblemente se incluye en el núcleo de las cápsulas. En éste, la transferencia de calor normalmente es mucho más efectiva.

Entre los ejemplos adecuados de tintes absorbedores de luz infrarroja están incluidos, pero no están limitados a, índoles de polimetilo, tintes IR de complejo metálico, verde de indocianina, tintes de polimetina, tintes de croconio, tintes de cianina, tintes de merocianina, tintes de escuarilio, tintes de calcogenopiriloarilideno, tintes de complejo de tiolato de metal, tintes de bis(calcogenopirilo)polimetina, tintes de oxiindolicina, tintes de bis(aminoaril)polimetina, tintes de indolicina, tintes de pirilio, tintes quinoides, tintes de quinona, tintes de ftalocianina, tintes de naftalocianina, tintes azoicos, tintes de azometina (metalizada) y combinaciones de los mismos.

La cantidad de los uno o más agentes de conversión termo-óptica se encuentra preferiblemente en el rango del 0,01% en peso al 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

#### Procedimientos de impresión por inyección de tinta

Un procedimiento de impresión por inyección de tinta según la presente invención incluye al menos las etapas de a) aplicar por chorro sobre un sustrato una tinta de inyección descrita anteriormente y b) aplicar luz UV para formar un producto de reacción a partir de las una o más sustancias químicas reactivas en las cápsulas.

En otra realización preferida, el procedimiento de impresión por inyección de tinta incluye al menos las etapas de a) aplicar sobre sustratos para envases alimentarios o farmacéuticos una tinta de inyección que contiene una o más sustancias químicas reactivas curables por radiación UV en una cápsula que tiene un tamaño medio de partícula de no más de 4 µm, y b) aplicar radiación UV para formar un producto de reacción a partir de las una o más sustancias químicas reactivas curables por radiación UV en las cápsulas, conteniendo la cápsula al menos un fotoiniciador, preferiblemente un fotoiniciador de difusión impedida, más preferiblemente un fotoiniciador polimérico o polimerizable.

Se entiende que el envasado de alimentos también incluye el envasado de líquidos y bebidas tales como leche, agua, bebidas de cola, cerveza, aceites de origen vegetal y similares. La invención se utiliza ventajosamente para proporcionar envases alimentarios, especialmente envases alimentarios 'primarios'. Un envase alimentario primario

- es el material con el que se rodea primero el producto y lo sujeta. Normalmente, es la unidad de distribución o de uso más pequeña y es el paquete que está en contacto directo con el contenido. Naturalmente, las composiciones curables por radiación y las tintas de inyección también pueden utilizarse en envases secundarios y terciarios por motivos de seguridad alimentaria. Un envase secundario está fuera del envase primario, y quizás se emplee para agrupar paquetes primarios. El envasado terciario se utiliza para el manejo de productos a granel, el almacenamiento en almacenes y el envío en medios de transporte. La forma más habitual de envase terciario es una carga unitaria con la que puede llenarse bien un contenedor.
- No existen restricciones reales en cuanto al tipo de sustrato sobre el cual imprimir por inyección de tinta una o más tintas de inyección de la invención. Los sustratos pueden tener superficies cerámicas, metálicas, de vidrio, de madera, de papel o poliméricas para la impresión. El sustrato también puede imprimirse, p. ej., con una tinta blanca.
- El sustrato puede ser poroso, tal como p. ej. los sustratos textiles, de papel y de cartón, o sustratos sustancialmente no absorbentes tales como p. ej. un sustrato que tenga una superficie de polietilentereftalato.
- Sustratos preferidos incluyen superficies de polietileno, polipropileno, policarbonato, policloruro de vinilo, poliésteres como el tereftalato de polietileno (PET), el naftalato de polietileno (PEN) y la polilactida (PLA), y la poliimida.
- El sustrato también puede ser un sustrato de papel, tal como papel común o papel recubierto con resina, p. ej. papel revestido de polietileno o de polipropileno. No existen restricciones reales en cuanto al tipo del papel, que incluye el papel de periódico, el papel para revistas, el papel de oficina y el papel pintado, pero también el papel de mayor gramaje, que normalmente recibe el nombre de cartón, tal como el cartoncillo estucado, el cartón ondulado y el cartón de embalaje.
- Los sustratos pueden ser transparentes, traslúcidos u opacos. Los sustratos opacos preferidos incluyen el denominado papel sintético, tal como los de la gama Synaps™ de Agfa-Gevaert, que son una lámina opaca de tereftalato de polietileno que tiene una densidad de 1,10 g/cm<sup>3</sup> o superior.
- No existen restricciones en cuanto a la forma del sustrato. Puede ser una lámina plana, tal como una hoja de papel o una película polimérica, o puede ser un objeto tridimensional tal como p. ej. una taza de café de plástico. El objeto tridimensional también puede ser un recipiente como una botella o un bidón para contener, por ejemplo, aceite, champú, insecticidas, pesticidas, disolventes, diluyente de pintura u otro tipo de líquidos.
- En una realización preferida del procedimiento de impresión por inyección de tinta, el sustrato se selecciona de entre un textil, un vidrio, un envase alimentario y un envase farmacéutico.
- Una gran ventaja del presente método de impresión por inyección de tinta es que no sólo se puede imprimir sobre una amplia variedad de textiles, sino que no es necesario ningún postratamiento después del proceso de fijación (tratamiento térmico). Por ejemplo, no es necesario un proceso de lavado clásico para eliminar del textil los tintes que no se han fijado. Además, muchos pretratamientos de textiles pueden evitarse. Por ejemplo, si los procesos clásicos de impresión por inyección de tinta requieren aplicarle al textil un polímero soluble en agua antes de la impresión por inyección de tinta a fin de evitar que se corra la tinta, con las tintas de inyección de la presente invención que contienen cápsulas esto normalmente no es necesario. La eliminación de estos pretratamientos y postratamientos acelera y simplifica la fabricación de textiles impresos por inyección de tinta, lo cual supone una ventaja económica. Por ejemplo, no hay que realizar ningún incómodo cambio de tinta en la impresora de inyección de tinta cuando cambia el tipo de sustrato textil. Además, puede evitarse la generación de residuos en el postratamiento.
- Los textiles adecuados pueden estar hechos de muchos materiales. Estos materiales tienen cuatro orígenes principales: animal (p. ej. lana, seda), vegetal (p. ej., algodón, lino, yute), mineral (p. ej. asbestos, fibra de vidrio) y sintético (p. ej. nailon, poliéster, acrílico). Dependiendo del tipo de material, el textil puede ser tejido o no tejido.
- El sustrato textil se selecciona preferiblemente del grupo que consta de textiles de algodón, textiles de seda, textiles de lino, textiles de yute, textiles de cáñamo, textiles de modal, textiles de fibras de bambú, textiles de fibras de piña, textiles de fibras de basalto, textiles de ramio, textiles basados en poliéster, textiles basados en acrílico, textiles de fibras de vidrio, textiles de fibras de aramida, textiles de poliuretano (p. ej. Spandex™ o Lycra™), textiles de polietileno de alta densidad (Tyvek™) y mezclas de los mismos.
- Entre los textiles de poliéster apropiados se incluyen los textiles de tereftalato de polietileno, los textiles de poliéster teñibles por colorantes catiónicos, los textiles de acetato, los textiles de diacetato, los textiles de triacetato, los textiles de ácido poliláctico y otros por el estilo.
- Entre las aplicaciones de estos textiles se incluyen los textiles para la automoción, las lonas, los banderines, las banderas, las decoraciones de interiores, la ropa, los sombreros y gorros, los zapatos, las moquetas, las alfombrillas, los cepillos, los colchones, las fundas para colchones, los forros, los sacos, las cortinas de escenario, las telas protectoras y retardantes de llama y otros productos por el estilo. Las fibras de poliéster se utilizan en todo tipo de

prendas, ya sean por sí solas o mezcladas con fibras de p. ej. algodón. Las fibras de aramida (p. ej. Twaron) se emplean en ropa ignífuga, para protecciones contra los cortes y como blindaje. El acrílico es una fibra que se usa como imitación de la lana.

- 5 Las tintas de inyección también son aptas para la impresión por inyección de tinta sobre cuero.

#### Dispositivos de impresión por inyección de tinta

- 10 Las tintas de inyección pueden eyectarse mediante uno o más de cabezales de impresión, eyectando pequeñas gotas de tinta de una manera controlada a través de boquillas sobre un sustrato, que se está moviendo con respecto al cabezal o a los cabezales de impresión.

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

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

#### Secadores y dispositivos de precalentamiento

- 35 El dispositivo de impresión por inyección de tinta puede incluir un secador para eliminar al menos una parte del medio acuoso. Entre los secadores adecuados se incluyen dispositivos para hacer circular aire caliente, hornos y dispositivos que aspiran aire.

- 40 En el dispositivo de impresión por inyección de tinta puede incluirse un dispositivo de precalentamiento para calentar el sustrato antes de la aplicación por chorro. El dispositivo de precalentamiento puede ser una fuente de radiación infrarroja, tal y como se describe más adelante en la presente memoria, o puede ser un dispositivo de conducción del calor, tal como una placa calefactora o un tambor de calor. Un tambor de calor preferido es un tambor de calor de inducción.

- 45 Un dispositivo de curado térmico preferido utiliza la radiación infrarroja con filamento de carbón (en inglés: Carbon Infrared Radiation (CIR)) para calentar rápidamente el exterior del sustrato

- 50 Otro dispositivo de precalentamiento preferido es una fuente NIR que emita radiación en el infrarrojo cercano. La energía de la radiación NIR penetra rápidamente hasta la profundidad de la capa de tinta de inyección y elimina el agua y los disolventes en todo el espesor de la capa, mientras que las energías infrarroja y térmica-del aire convencionales son absorbidas predominantemente en la superficie y son conducidas lentamente hasta la capa de tinta, lo cual normalmente tiene como resultado una eliminación más lenta del agua y los disolventes.

#### Fuentes de radiación infrarroja

- 55 Puede emitirse radiación infrarroja por medio de una fuente de radiación (8) para hacer que las cápsulas (3) se abran, p. ej., haciendo que la cáscara polimérica (4) se vuelva permeable o incluso rompiéndola en fragmentos de cáscara polimérica

- 60 Una fuente de radiación infrarroja (8) eficiente tiene un máximo de emisión entre 0,8 y 1,5  $\mu\text{m}$ . Tal fuente de radiación infrarroja a veces se denomina fuente de radiación NIR o secador NIR.

- 65 En una forma preferida, la fuente de radiación NIR es en forma de diodos LED NIR que pueden montarse fácilmente sobre un sistema de vaivén (*shuttle*) de una multitud de cabezales de impresión por inyección de tinta en un dispositivo de impresión por inyección de tinta de pasadas múltiples.

Dispositivos de curado

El dispositivo de curado por radiación UV emite radiación UV que se adsorbe por el fotoiniciador o el o sistema fotoiniciador para polimerizar los compuestos del núcleo.

El dispositivo de curado por radiación UV puede ser una lámpara de las denominadas de UV frío, tal como una de diodos LED UV, pero también puede emitir tanta radiación térmica, p. ej., una lámpara de mercurio de baja o alta presión, que sea suficiente como para eliminar el agua y los disolventes orgánicos de la imagen impresa por inyección de tinta.

Alternativamente, la impresora de inyección de tinta puede incluir únicamente la unidad de secado para eliminar el agua y los disolventes orgánicos de la imagen impresa por inyección de tinta, mientras que la energía de curado UV o térmica se aplica más tarde, es decir, el medio de curado UV o térmico se encuentra fuera de línea.

Una tinta de inyección según la presente invención que contenga en las cápsulas sustancias químicas reactivas curables por radiación UV puede curarse por exposición a la radiación ultravioleta. El medio de curado puede disponerse junto al cabezal de impresión de la impresora de inyección de tinta de modo que se desplace con él y que la radiación de curado se aplique muy poco después de la aplicación por chorro. Preferiblemente, tal medio de curado se compone de una o más lámparas LED UV ya que en esta configuración, puede resultar complicado disponer otros tipos de medios de curado lo suficientemente pequeños que estén conectados al cabezal de impresión y sean capaz de desplazarse con él. Por tanto, puede utilizarse una fuente de radiación fija, por ejemplo una fuente de radiación UV de curado, conectada a la fuente de radiación a través de un medio conductor de radiación flexible, como un haz de cable de fibra óptica o un tubo flexible con reflexión interna. Como alternativa, la radiación actínica puede suministrarse desde una fuente fija al cabezal de radiación, mediante una disposición de espejos, incluyendo un espejo sobre el cabezal de impresión.

No obstante, no es necesario tener una fuente de luz UV conectada al cabezal de impresión. La fuente de radiación UV también puede ser, por ejemplo, una fuente de radiación alargada que se extienda transversalmente al sustrato a curar. También puede ser adyacente al camino transversal del cabezal de impresión para que las filas subsiguientes de imágenes formadas por el cabezal de impresión se hagan pasar por debajo de la fuente de radiación, de manera escalonada o continua.

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

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

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

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

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

Para facilitar el curado, el dispositivo de impresión por inyección de tinta a menudo incluye una o más unidades de reducción de oxígeno. Las unidades de reducción de oxígeno colocan una manta de nitrógeno u otro gas relativamente inerte (por ejemplo, CO<sub>2</sub>) con una posición ajustable y una concentración de gas inerte variable para reducir la concentración de oxígeno en el entorno de curado. Los niveles de oxígeno residual suelen mantenerse en niveles bajos de hasta 200 ppm, aunque generalmente permanecen en un rango de entre 200 ppm y 1200 ppm.

Números de referencia

En la Tabla A se muestran los números de referencia que se han utilizado en las ilustraciones de las Figuras 1 a 3.

Tabla A

|   |                                             |    |                                     |
|---|---------------------------------------------|----|-------------------------------------|
| 1 | Tinta de inyección                          | 10 | Sustrato                            |
| 2 | Medio acuoso                                | 11 | Dispositivo de precalentamiento     |
| 3 | Cápsulas                                    | 12 | Gotitas de tinta                    |
| 4 | Cáscara polimérica                          | 13 | Gotita de tinta aplicada por chorro |
| 5 | Núcleo                                      | 14 | Colorante                           |
| 6 | Cabezal de impresión por inyección de tinta | 15 | Fotoiniciador                       |
| 7 | Secador                                     | 16 | Compuesto polimerizable             |
| 8 | Fuente de radiación infrarroja              | 17 | Cáscara polimérica permeable        |
| 9 | Dispositivo de curado por radiación UV      | 18 | Compuesto polimerizado              |

## 5 Ejemplos

### Métodos de medición

#### Tensión superficial

10 La tensión superficial estática de las tintas curables por radiación se midió usando un tensiómetro KRÜSS K9 de KRÜSS GmbH, Alemania, a una temperatura de 25°C tras 60 segundos.

#### Viscosidad

15 La viscosidad de la tinta de inyección se midió con un viscosímetro Brookfield DV-II+ a una temperatura de 25°C a 12 rotaciones por minuto (RPM) usando un husillo (*spindle*) CPE 40. Esto corresponde a una velocidad de cizallamiento de 90 s<sup>-1</sup>.

#### Curado por radiación UV

25 Se recubrió un sustrato de aluminio de 300 µm de espesor con las composiciones curables por radiación de la presente invención y las composiciones curables por radiación comparativas utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 20 µm. Todas las muestras recubiertas se curaron usando un transportador Fusion DRSE-120 equipado de una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D). Las muestras se curaron a una velocidad de cinta de 20 m/min. y a la potencia máxima de la lámpara. Cada muestra se hizo pasar cinco veces bajo la lámpara

#### Resistencia al agua

30 Se comprobó la resistencia al agua de una muestra recubierta mediante la deposición de una gota de agua sobre la muestra curada 30 min. después de curarla. Se dejó una gota 5 s sobre la plancha y se dejó una segunda gota 2 min. sobre la plancha. Las gotas se quitaron de la plancha utilizando un disco de algodón y haciendo presión sobre el mismo. Se evaluaron los daños visuales al recubrimiento, y se les dio una puntuación de 0 a 5, según la siguiente Tabla.

35

Tabla

| Evaluación | Observación                                                   |
|------------|---------------------------------------------------------------|
| 0          | Ningún daño visual                                            |
| 1          | Cambio en la brillantez superficial                           |
| 2          | Recubrimiento dañado pero apenas eliminado                    |
| 3          | Eliminación de pequeñas extensiones (< 50%) del recubrimiento |
| 4          | Eliminación de grandes extensiones (> 50%) del recubrimiento  |
| 5          | Eliminación total del recubrimiento                           |

Materiales

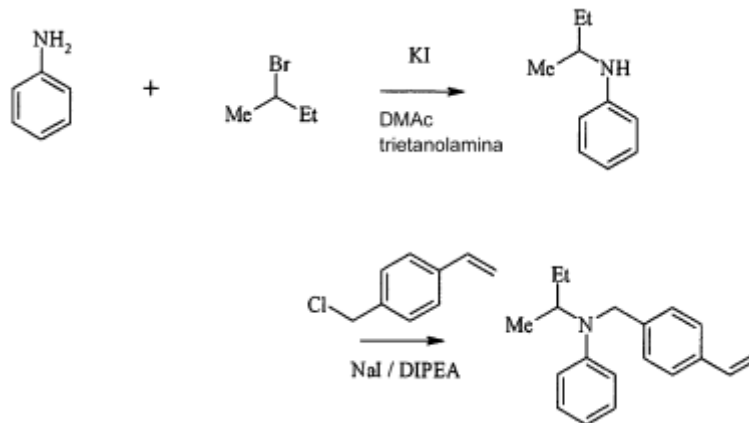
Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como Sigma-Aldrich (Bélgica) y Acros (Bélgica). El agua utilizada fue agua desmineralizada.

**Trixene™ BI7982** ha sido suministrado por Baxenden Chemicals LTD.

**Takenate™ D110N** ha sido suministrado por Mitsui Chemicals Inc.,

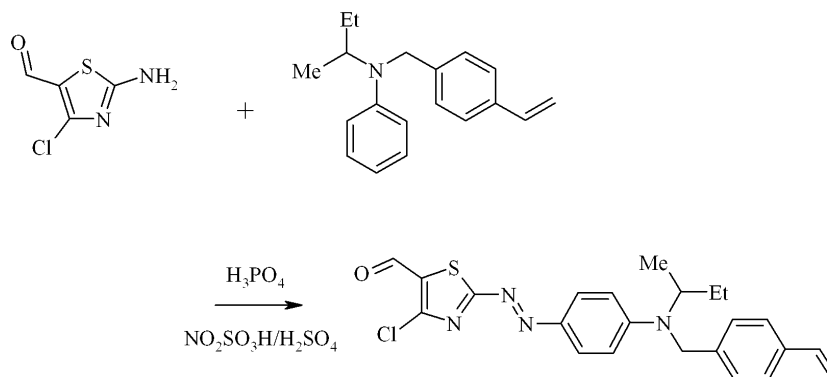
**Tinte-1** se ha preparado según el siguiente procedimiento:

- la síntesis de la anilina:



Se añadieron 398,4 g (2,4 mol) de yoduro de potasio a 400 ml de dimetilacetamida. La mezcla se calentó hasta 65°C y se añadieron 329 g (2,4 mol) de 2-bromobutano. Se agitó la mezcla a 70°C durante 1 hora. Se calentó la mezcla hasta 78 °C y a continuación se añadió una mezcla de 148,8 g (1,6 mol) de anilina y 310,4 g (2,08 mol) de trietanolamina en un lapso de dos horas, manteniéndose la temperatura a 78°C. Se dejó continuar la reacción durante tres horas a 78-80°C. Se añadieron 800 ml de agua y 200 ml de acetato de etilo y se agitó la mezcla durante 15 minutos. Se mantuvo la mezcla a 50°C y se aisló la fracción orgánica. Se lavó la fracción orgánica dos veces con 400 ml de agua y se eliminaron todos los disolventes a presión reducida a 75°C. Se aislaron 222 g de isobutilanilina (y : 93%, análisis TLC sobre TLC Silica Gel 60F<sub>254</sub>, provisto por Merck, utilizando cloruro de metileno como eluyente : R<sub>f</sub> : 0,5). Se usó la isobutilanilina cruda sin purificación adicional. Se disolvieron 36,6 g (0,24 ml) de estireno de clorometilo, 30 g (0,20 mol) de isobutilanilina, 32,3 g (0,25 mol) de etil-di-isopropilamina y 1 g (0,006 mol) de yoduro de potasio en 80 ml d dimetilacetamida. Se calentó la mezcla hasta 100°C y se dejó continuar la reacción durante 2 horas a 100°C. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se vertió en 1 l de agua. Se extrajo la mezcla con 200 ml de cloruro de metileno. Se aisló la fracción orgánica, se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a presión reducida. Se purificó el producto crudo por cromatografía en columna preparativa en una columna Macherey Nagel Chromabond Flash (MN-180 C18ec 45µm D60Å), utilizando metanol como eluyente. Se aislaron 29 g de la anilina derivada de estireno (y : 55%, análisis TLC sobre TLC Silica Gel 60F<sub>254</sub>, provisto por Merck, utilizando hexano como eluyente : R<sub>f</sub> : 0,5).

- la síntesis de Tinte-1 :



Se disolvieron 13 g (0,08 mol) de 2-amino-4-clorotiazol-5-carbaldehído (preparado según Masuda et al., Bioorganic and Medicinal Chemistry, 12(23), 6171-6182 (2004)) en 100 ml de ácido fosfórico. Se enfrió la mezcla hasta 0°C y se añadieron 20 g de una solución al 40% de NO<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H en ácido sulfúrico, manteniéndose la temperatura de la mezcla

a 0°C. Se dejó continuar la reacción durante 1 hora a 0°C. Se añadió esta solución a una solución de 21,2 g (0,08 mol) de la anilina derivada de estireno en 400 ml de una solución acuosa al 5% de ácido sulfúrico y 150 ml de metanol, manteniéndose la temperatura a 0°C. Se dejó continuar la reacción durante 30 minutos a 0°C. Se aisló Tinte-1 por filtración y se lavó con una mezcla de agua y metanol 1/1. Se redispersó el tinte crudo en metanol, se aisló por filtración y se secó. Se aislaron 25 g de Tinte-1 (y : 71%, análisis TLC sobre Partisil™ KC18C, provisto por Whatman, utilizando MeOH/0,25 M NaCl como eluyente : R<sub>f</sub> : 0,4).

**Mackam™ 151C** y **Mackam™ 151L** han sido suministrados por McIntyre Group LTD.

**Lisina, glicerol, tetraetilenpentamina y trietanolamina** han sido suministrados por Aldrich.

**Olfine™ E1010** ha sido suministrado por DKSH.

**Pionin™ C158 dry** es el compuesto al 100% obtenido tras evaporación del etanol a partir de Pionin-158, suministrado por Takemoto Oil Fat Co. Ltd.

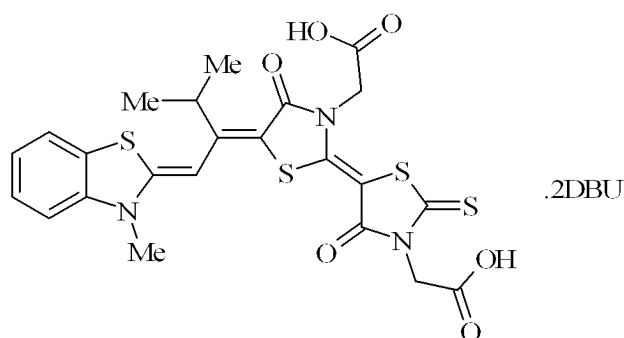
**Omnipol™ TX** es una tioxantona polimérica suministrada por IGM.

**Omnipol™ 9210** es un fotoiniciador de α-amino-cetona polimérico de tipo Norrish I suministrado por IGM.

**Genopol™ AB2** es un coiciador polimérico basado en éster 4-dimetilaminobenzoico suministrado por Rahn.

**Ebecryl™ 130** es un diacrilato alifático suministrado por CYTEC.

**Tinte-2** (CASRN1020729-04-7) tiene la siguiente estructura y puede prepararse según los procedimientos divulgados en el documento **EP 427892 A** (AGFA):



**Mowiol™ 488** es un alcohol polivinílico suministrado por CLARIANT.

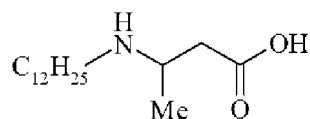
**Alkanol™ XC** es un tensioactivo (CAS 68442-09-1) de DU PONT.

**Cab-o-jet™ 450 pigmento cian** es una dispersión de pigmento cian autodispersante, disponible en CABOT.

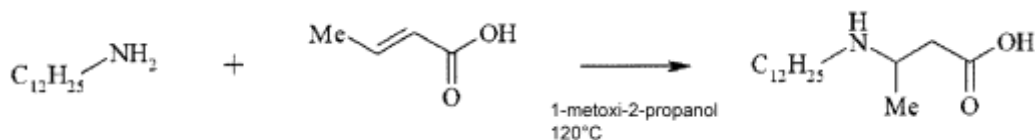
**Capstone™ FS3100** es un tensioactivo fluorado de DU PONT.

**Tego Twin™ 4000** es un tensioactivo Gemini con base de siloxano de EVONIK.

**Tensioactivo-1** es un tensioactivo anfótero que tiene la siguiente estructura:

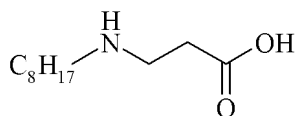


El Tensioactivo-1 se preparó según el siguiente procedimiento.

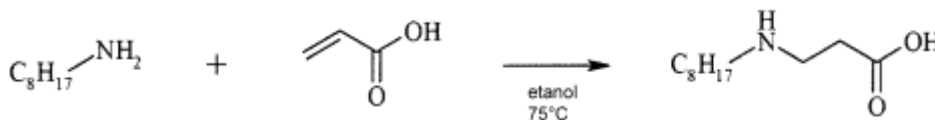


Se disolvieron 92 g (0,5 mol) de dodecilamina en 30 ml de 1-metoxi-2-propanol. La mezcla se calentó hasta 50°C y se añadieron 43 g (0,5 mol) de ácido crotonico. La mezcla se calentó hasta 120°C durante 18 horas. Una vez terminada la reacción, se dejó enfriar la mezcla hasta 80°C y se añadió lentamente a 600 ml de acetona. Se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente. El Tensioactivo-1 se aisló por filtración, se lavó con 300 ml de acetona y se secó. Se aislaron 106 g (rendimiento = 77%) de Tensioactivo-1. El análisis del Tensioactivo-1 se llevó a cabo por LC-MS mediante un instrumento Bruker Esquire-LC. La estructura del Tensioactivo-1 se confirmó y no se ha observado ninguna contaminación. El Tensioactivo-1 se analizó aún más mediante cromatografía TLC sobre placas Partisil KC18F TLC suministradas por Whatman y utilizando MeOH/agua/0,5 M NaCl 9/0,5/0,5 como eluyente. El valor R<sub>f</sub> del Tensioactivo-1 fue de 0,6.

**Tensioactivo-2** es un tensioactivo anfótero que tiene la siguiente estructura:



El Tensioactivo-2 se preparó según el siguiente procedimiento.



Se disolvieron 90 g (0,7 mol) de octilamina en 54 g de etanol y la mezcla se calentó hasta 60°C. Se añadieron 50 g (0,7 mol) de ácido acrílico y la reacción se dejó continuar durante 16 horas a 75°C. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo aceitoso se disolvió a reflujo en 600 ml de acetona. La mezcla se enfrió hasta 15°C y el Tensioactivo-2 se dejó cristalizar durante una hora. El Tensioactivo-2 se aisló por filtración, se lavó con 200 ml de acetona y se secó. Se aislaron 53 g del Tensioactivo-2 (rendimiento = 37%). El Tensioactivo-2 se analizó aún más mediante cromatografía TLC sobre placas Partisil KC18F TLC suministradas por Whatman y utilizando MeOH/agua 9/1 como eluyente. El valor  $R_f$  del Tensioactivo-2 fue de 0,69.

### Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la metodología de encapsulación en la que se encapsulan sustancias químicas curables por radiación UV como nanocápsulas en una tinta de inyección. Los fotoiniciadores y coiniciadores encapsulados están del tipo polimérico que permite la impresión por inyección de tinta con las denominadas tintas de inyección curables por radiación UV de baja migración, por ejemplo, para aplicaciones de envases alimentarios.

#### Síntesis de Caps-1

Se disolvieron 1,8 g de Omnipol™ TX, 1,8 g de Genopol™ AB2, 3,5 g de Omnipol™ 9210, 35 g de Ebecryl™ 130 y 11 g de Takenate™ D110 N en 32 g de acetato de etilo. Se añadió esta solución a una solución acuosa de 9,750 g de Mackam™ 151L, 3,25 g de lisina y 0,121 g de Olfine™ E1010 en 63 g de agua y se dispersó en la fase acuosa utilizando un Ultra-Turrax a 18000 rpm durante 5 minutos. A continuación se añadieron 44 g más de agua y se redujo gradualmente la presión sobre la mezcla hasta alcanzar 150 mm Hg en un lapso de 5 minutos. Se evaporó el acetato de etilo a presión reducida (120 mm Hg) a una temperatura de 50°C y a continuación se redujo la presión aún más hasta alcanzar 100 mm Hg. Tras la evaporación completa de la cantidad total de disolventes y de 25 g de agua, se calentó más la mezcla hasta alcanzar 45°C durante 24 horas a presión ambiente. Se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente y se filtró sobre un filtro 30 µm. Se midieron el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula utilizando un Zetasizer™ Nano-S (Malvern Instruments, Goffin Meyvis). Las cápsulas tenían un tamaño medio de partícula de 404 nm.

#### Preparación y evaluación de las tintas de inyección

La dispersión Caps-1 tal y como se preparó anteriormente se usó para la formulación de las tintas de inyección INV-1 y INV-2, como se muestra en la Tabla 7. El porcentaje en peso (% en peso) de cada componente fue expresado con respecto al peso total de la tinta.

**Tabla 7**

| % en peso del componente:    | INV-1 | INV-2 |
|------------------------------|-------|-------|
| Caps-1                       | 34,3  | 34,3  |
| Cab-o-jet™ 450 pigmento cian | 10    | 10    |
| Glicerol                     | 40    | 40    |
| Capstone™ FS-3100            | 0.45  | -     |
| Tego™ Twin 4000              | 0.15  | -     |
| Alkanol™ XC                  | -     | 1     |
| Agua                         | 15,1  | 14,7  |

La tinta de inyección INV-1 tenía una viscosidad de 9,5 mPa.s y una tensión superficial de 22 mN/m. La tinta de inyección INV-2 tenía una viscosidad de 8,7 mPa.s y una tensión superficial de 30 mN/m.

5 Las tintas de inyección INV-1 y INV-2 se filtraron sobre un filtro 1,3 µm.

10 La prestación de eyección (aplicación por chorro) de las tintas de inyección INV-1 y INV-2 se evaluó utilizando un sistema Dimatix™ DMP2831 equipado con un cabezal de impresión standard Dimatix™ 10 pl. La tinta se eyectó a una temperatura de 22°C, utilizando una frecuencia de disparo de 5 kHz, una tensión de disparo de 20 V-25 V, una forma de onda estándar y una configuración de cartucho estándar. Ambas tintas de inyección INV-1 y INV-2 demostraron tener una excelente capacidad de eyección.

### Ejemplo 2

15 Este ejemplo ilustra la prestación de curado de una tinta de inyección que contiene cápsulas curables por radiación UV.

#### Preparación y evaluación de la tinta de inyección INV-3

20 Se formuló una tinta de inyección INV-3 según la Tabla 8 utilizando las cápsulas Caps-1 del Ejemplo 1. El porcentaje en peso (% en peso) de cada componente fue expresado con respecto al peso total de la tinta de inyección.

**Tabla 8**

| % en peso del componente    | INV-3 |
|-----------------------------|-------|
| Caps-1                      | 90    |
| Cab-o-jet 450 pigmento cian | 10    |

25 Se recubrió una plancha de aluminio con la tinta de inyección utilizando una barra espiral de 20 µm y a continuación se llevó a cabo un tratamiento como especificado en la Tabla 9.

**Tabla 9**

| Muestra | Tratamiento                                                                                                                                              |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| S-1     | Secado a temperatura ambiente                                                                                                                            |
| S-2     | Secado a temperatura ambiente y calentamiento subsiguiente en horno a 150°C                                                                              |
| S-3     | Secado a temperatura ambiente y calentamiento subsiguiente en horno a 150°C y curado por radiación UV utilizando el procedimiento descrito anteriormente |

35 Se evaluó la resistencia al agua de cada muestra S-1 a S-3 depositando una gota de agua encima de la muestra recubierta y dejándola encima de la plancha y tapada con un vaso de precipitación de vidrio para evitar que se evaporara. Pasados 30 min., la gota de agua se quitó empleando un disco de algodón, y los daños al recubrimiento se evaluaron visualmente. Los resultados se resumen en la Tabla 10.

**Tabla 10**

| Muestra | Resistencia al agua                            |
|---------|------------------------------------------------|
| S-1     | Eliminación total del recubrimiento            |
| S-2     | Eliminación total del recubrimiento            |
| S-3     | No se aprecian daños visuales al recubrimiento |

40 A partir de la Tabla 10 se puede llegar a la conclusión de que el curado con radiación UV de la tinta de inyección INV-3 tiene como resultado una excelente resistencia al agua del recubrimiento

### Ejemplo 3

45 Este ejemplo ilustra la necesidad de tener grupos dispersantes enlazados covalentemente a la cáscara polimérica,

i.e. para obtener cápsulas autodispersantes en la tinta de inyección.

#### Síntesis de cápsulas autodispersantes Caps-2

Se disolvieron 1,8 g de Omnipol™ TX, 1,8 g de Genopol™ AB2, 3,5 g de Omnipol™ 9210, 35 g de Ebecryl™ 130 y 11 g de Takenate™ D110 N en 32 g de acetato de etilo. Se añadió esta solución a una solución acuosa de 9,750 g de Mackam™ 151L, 3,25 g de lisina y 0,121 g de Olfine™ E1010 y se dispersó en la fase acuosa utilizando un Ultra-Turrax a 18000 rpm durante 5 minutos. A continuación se añadieron 44 g más de agua y se redujo gradualmente la presión sobre la mezcla hasta alcanzar 150 mm Hg en un lapso de 5 minutos. Se evaporó el acetato de etilo a presión reducida (120 mm Hg) a una temperatura de 50°C y a continuación se redujo la presión aún más hasta alcanzar 100 mm Hg. Tras la evaporación completa de la cantidad total de disolventes y de 25 g de agua, se calentó más la mezcla hasta alcanzar 45°C durante 24 horas a presión ambiente. Se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente y se filtró sobre un filtro 30 µm. Se midieron el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula utilizando un Zetasizer™ Nano-S (Malvern Instruments, Goffin Meyvis). Las cápsulas tenían un tamaño medio de partícula de 404 nm.

#### Síntesis de Caps-3 estabilizadas con polímero :

Se disolvieron 1,8 g de Omnipol™ TX, 1,8 g de Genopol™ AB2, 3,5 g de Omnipol™ 9210, 16 g de Ebecryl™ 130 y 30 g de Takenate™ D110 N en 32 g de acetato de etilo. Se añadió esta solución a una solución acuosa de 9,2 g de Mowiol™ 488 y 0,12 g de Olfine™ E1010 en 67,8 g de agua y se dispersó en la fase acuosa utilizando un Ultra-Turrax a 20000 rpm durante 5 minutos. A continuación se añadieron 33 g de agua y se redujo gradualmente la presión sobre la mezcla hasta alcanzar 150 mm Hg en un lapso de 5 minutos. Se evaporó el acetato de etilo a presión reducida (120 mm Hg) a una temperatura de 50°C. A continuación se eliminaron 25 g más de agua a presión reducida. A continuación se añadió una solución de 2 g de tetraetilenpentamina en 8 g de agua y se calentó la mezcla a 45°C durante 24 horas. Se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente y se filtró sobre un filtro 30 µm. Se midieron el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula utilizando un Zetasizer™ Nano-S (Malvern Instruments, Goffin Meyvis). Las cápsulas tenían un tamaño medio de partícula de 320 nm.

#### Preparación y evaluación de tintas de inyección

En la Tabla 11 se muestra la composición de la tinta de inyección de la presente invención INV-4 y de las tintas de inyección comparativas COMP-1 y COMP-2. El porcentaje en peso (% en peso) de cada componente fue expresado con respecto al peso total de la tinta.

**Tabla 11**

| % en peso del componente | INV-4 | COMP-1 | COMP-2 |
|--------------------------|-------|--------|--------|
| Caps-2                   | 87,5  | -      | -      |
| Caps-3                   | -     | 17     | 34     |
| Glicerol                 | 9     | 50     | 33     |
| Tinte-2                  | 0,5   | 0,5    | 0,5    |
| Trietanolamina           | 2     | 1      | 2      |
| Alkanol™ XC              | 1     | 1      | 1      |
| Agua                     | -     | 30,5   | 29,5   |

Se midieron la viscosidad y la tensión superficial de las tintas y los resultados se recogen en la Tabla 12.

**Tabla 12**

| Tinta de inyección | Tensión superficial (mN/m) | Viscosidad (mPa.s) |
|--------------------|----------------------------|--------------------|
| INV-4              | 31,2                       | 7,5                |
| COMP-1             | 30,5                       | 11                 |
| COMP-2             | 30,7                       | 10,5               |

Debería resultar evidente por la Tabla 12 que tanto las tintas de inyección comparativas COMP-1 y COMP-2 y la tinta de inyección de la presente invención INV-4 están todas ellas dentro del rango de eyectabilidad.

Todas las tintas se filtraron sobre un filtro 1,6  $\mu\text{m}$  antes de ser aplicadas por chorro. La prestación de eyección (aplicación por chorro) de la tinta de inyección de la presente invención INV-4 y de las tintas de inyección comparativas COMP-1 y COMP-2 se evaluó utilizando un sistema Dimatix™ DMP2831 equipado con un cabezal de impresión standard Dimatix™ 10 pl. La tinta se eyectó a una temperatura de 22°C, utilizando una frecuencia de disparo de 5 kHz, una tensión de disparo de 20 V-25 V, una forma de onda estándar y una configuración de cartucho estándar.

Aunque tiene el contenido de sólidos más grande, la tinta de inyección de la presente invención INV-4 demostró ser eyectable, mientras que no pudo eyectarse ninguna de las tintas de inyección comparativas COMP-1 y COMP-2.

#### Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra procedimientos de impresión por inyección de tinta en los que se utilizan lámparas de mercurio y diodos LED U.

#### Síntesis de Caps-4

Se disolvieron 1,8 g de Omnipol™ TX, 1,8 g de Genopol™ AB2, 3,5 g de Omnipol™ 9210, 31 g de Ebecryl™ 130 y 15 g de Takenate™ D110 N en 31 g de acetato de etilo. Se añadió esta solución a una solución acuosa de 3,5 g de Tensioactivo-1, 0,6 g de Tensioactivo-2, 2,5 g de lisina y 0,120 g de Olfine™ E1010 en 75 g de agua y se dispersó en la fase acuosa utilizando un Ultra-Turrax a 24000 rpm durante 5 minutos. A continuación se añadieron 38,5 g más de agua y se redujo gradualmente la presión sobre la mezcla hasta alcanzar 150 mm Hg en un lapso de 5 minutos. Se evaporó el acetato de etilo a presión reducida (120 mm Hg) a una temperatura de 50°C y a continuación se redujo la presión aún más hasta alcanzar 100 mm Hg. Tras la evaporación completa de la cantidad total de disolventes y de 25 g de agua, se añadió 1 g de lisina y se calentó más la mezcla hasta alcanzar 45°C durante 24 horas a presión ambiente. Se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente y se filtró sobre un filtro 30  $\mu\text{m}$ . Se midieron el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula utilizando un Zetasizer™ Nano-S (Malvern Instruments, Goffin Meyvis). Las cápsulas tenían un tamaño medio de partícula de 210 nm.

#### Evaluación y resultados

Se prepararon dos muestras recubriendo una plancha de aluminio con la dispersión Caps-4 utilizando una barra espiral de 10  $\mu\text{m}$  y se secaron a una temperatura de 100°C durante 2 minutos.

Se curó una primera muestra T-1 usando un transportador equipado con un diodo LED Phoseon de 12W y 395 nm a una velocidad de cinta de 10 m/min. La muestra se hizo pasar por debajo del diodo LED UV 6 veces.

Se curó una segunda muestra T-2 usando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/1600 (bombilla D) a una velocidad de cinta de 10 m/min. La muestra se hizo pasar por debajo de la lámpara 3 veces a la potencia máxima de la misma.

Una vez curadas las muestras T-1 y T-2, se comprobó su resistencia al agua. En la Tabla 13 se muestran los resultados.

**Tabla 13**

| Muestra | Curado por radiación UV | Resistencia al agua |           |
|---------|-------------------------|---------------------|-----------|
|         |                         | 5 segundos          | 2 minutos |
| T-1     | Diodo LED UV            | 4                   | 5         |
| T-2     | Bombilla Hg             | 0                   | 0         |

Resulta evidente por la Tabla 13 que solo la muestra T-2 que se curó con una bombilla de mercurio que emitió suficiente calor durante la exposición a la radiación UV tiene una excelente resistencia al agua inmediatamente tras el curado. Los diodos LED UV no emiten suficiente calor como para conseguir que las cápsulas se abran.

## REIVINDICACIONES

1. Tinta de inyección que incluye
  - a) un medio acuoso, y
  - b) cápsulas formadas por una cáscara polimérica que rodea a un núcleo, en la que las cápsulas están dispersas en el medio acuoso utilizando un grupo dispersante enlazado covalentemente a la cáscara polimérica, en la que el núcleo contiene un fotoiniciador y una o más sustancias químicas reactivas capaces de formar un producto de reacción cuando se exponen a luz UV, en la que las cápsulas tienen un tamaño medio de partícula de no más de 4  $\mu\text{m}$  como determinado por difracción láser dinámica, en la que el fotoiniciador es un fotoiniciador de difusión impedida seleccionado del grupo que consta de fotoiniciadores multifuncionales, fotoiniciadores oligoméricos, fotoiniciadores poliméricos y fotoiniciadores polimerizables y en la que la cáscara polimérica incluye un polímero seleccionado del grupo que consta de una poliamida, un polímero a base de melamina, un polímero de poli(urea-uretano) y copolímeros de los mismos.
2. Tinta de inyección según la reivindicación 1, en la que el grupo dispersante se selecciona del grupo que consta de un ácido carboxílico o una sal del mismo, un ácido sulfónico o una sal del mismo, un éster de ácido fosfórico o una sal del mismo, un ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo amonio, un grupo sulfonio, un grupo fosfonio y un grupo óxido de polietileno.
3. Tinta de inyección según la reivindicación 1 o 2, en la que las una o más sustancias químicas reactivas incluyen un monómero, un oligómero o un polímero que son curables por polimerización por radicales libres.
4. Tinta de inyección según la reivindicación 3, en la que el monómero, oligómero o polímero incluye al menos un grupo acrilato como grupo polimerizable.
5. Tinta de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el fotoiniciador es un fotoiniciador polimérico o un fotoiniciador polimerizable.
6. Tinta de inyección según la reivindicación 5, en la que el fotoiniciador incluye una tioxantona polimérica o polimerizable.
7. Tinta de inyección según la reivindicación 5 o 6 que incluye un agente de conversión termo-óptica.
8. Tinta de inyección según la reivindicación 7, en la que el agente de conversión termo-óptica es un tinte absorbedor de rayos infrarrojos.
9. Tinta de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la tinta de inyección contiene un colorante.
10. Tinta de inyección según la reivindicación 9, en la que el colorante es un pigmento autodispersante.
11. Tinta de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el medio acuoso contiene además una partícula de látex polimérica.
12. Tinta de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la cáscara polimérica está reticulada.
13. Procedimiento de impresión por inyección de tinta que incluye las etapas de:
  - a) aplicar por chorro sobre un sustrato una tinta de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, y
  - b) aplicar radiación UV para formar un producto de reacción a partir de las una o más sustancias químicas reactivas en las cápsulas.
14. Procedimiento de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 13, en el que el sustrato se selecciona de textil, cuero, vidrio, envases farmacéuticos y envases alimentarios.
15. Procedimiento de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 13 o 14, en el que la luz UV se aplica utilizando ledes UV de una longitud de onda superior a 360 nm.

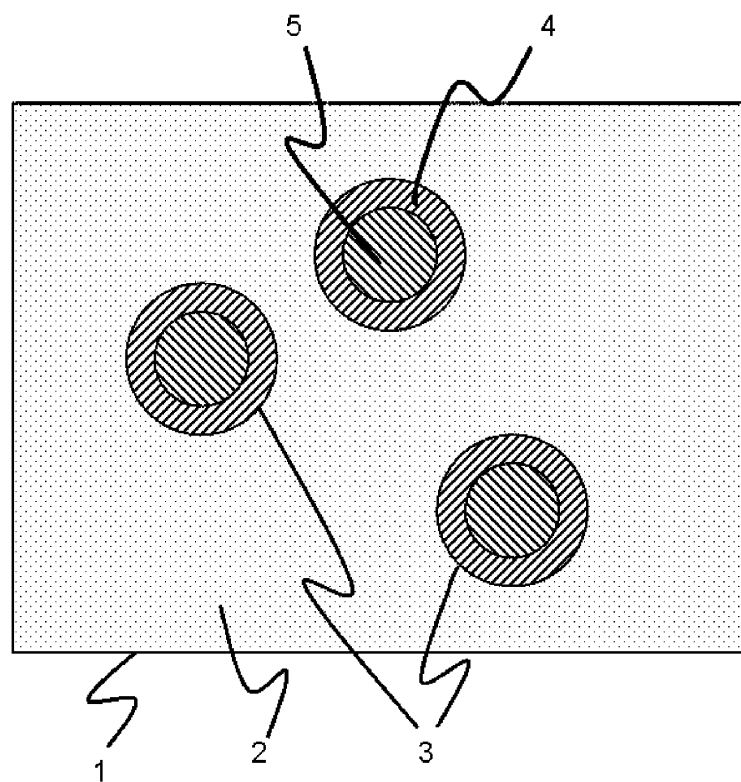


Fig. 1

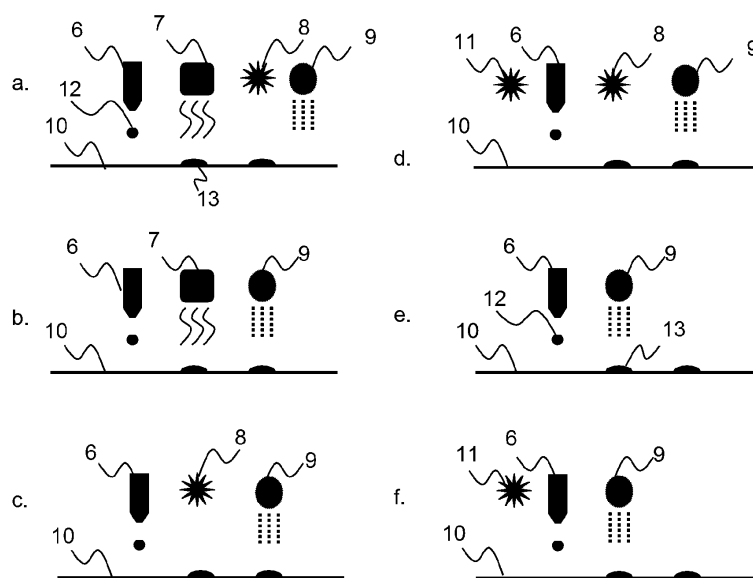


Fig. 2

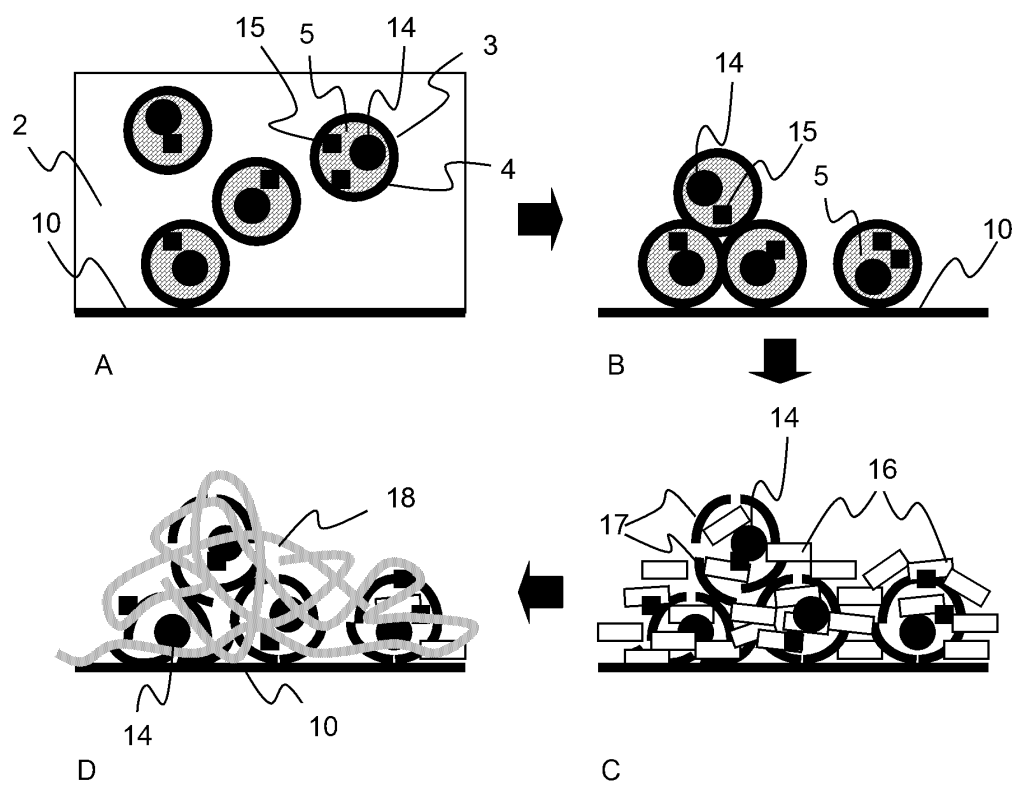


Fig. 3