



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 297 264**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03794598 .7**

86 Fecha de presentación : **03.09.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1539892**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2005**

54 Título: **Revestimientos de secado rápido.**

30 Prioridad: **05.09.2002 US 408916 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.05.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.05.2008**

73 Titular/es: **Vocfree, Inc.**  
**163 South Street**  
**Hackensack, New Jersey 07601, US**

72 Inventor/es: **Sugerman, Gerald**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 297 264 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

Revestimientos de secado rápido.

5 **Referencia cruzada a las solicitudes relacionadas**

La presente solicitud reivindica los derechos de la solicitud US número de serie 60/408.916, presentada el 5 de septiembre, de 2002, que se incorpora como referencia en su totalidad.

10 **Antecedentes**

Convencionalmente, las tintas y los barnices litográficos (lito) se han concebido para que se sequen a través de la combinación de evaporación del disolvente y polimerización oxidativa de los componentes insaturados.

15 Como consecuencia de la creciente preocupación con respecto a los impactos para la salud, la seguridad y el medio ambiente de los compuestos orgánicos volátiles (VOC), la contribución de este componente (la evaporación del disolvente es actualmente responsable de la mayor proporción de velocidades de secado de las tintas y barnices lito convencionales) a las velocidades de secado se prevé que disminuya en el futuro, dado que se imponen limitaciones cada vez más restrictivas al uso de los VOC. El apilamiento de tintas frescas con el fin de conservar espacio, típico  
20 durante las grandes tiradas, frecuentemente limita la eficacia de la evaporación del disolvente como mecanismo de secado. Adicionalmente, la incorporación de disolventes en las tintas lito provoca una distorsión no deseada (por ejemplo, una difusión capilar antes del secado) de las gotitas de tinta aplicadas (ganancia de punto), limitando la resolución de la impresión. La extensión de la ganancia de punto más allá, debida a la ganancia mecánica, tiende a ser aproximadamente proporcional al porcentaje de VOC utilizado, por lo que la incorporación de disolvente en las  
25 formulaciones de tintas lito frecuentemente limita la calidad de impresión.

El componente de polimerización oxidativa del secado de las tintas lito actuales (comercialmente útiles) requiere casi invariablemente una aceleración mediante metales pesados tóxicos, tales como cobalto y manganeso, y frecuentemente está limitado cinéticamente por la disponibilidad de oxígeno, particularmente al imprimir sobre superficies  
30 esencialmente no porosas, y/o cuando se apilan ajustadamente tintas frescas, con lo que se minimiza el acceso al aire. Se han desarrollado diversas tecnologías con el fin de superar las limitaciones en la velocidad de secado de las tintas lito convencionales; estas técnicas de aceleración incluyen la inclusión de diversos sistemas de entrada de energía, tales como energía térmica (secado mediante calor, y secado por infrarrojo), chorro de electrones (EB) y radiación ultravioleta (UV). Esta última metodología requiere típicamente la incorporación de proporciones sustanciales de una  
35 combinación de fotoiniciadores caros y a menudo tóxicos, y de sustancias auxiliares relacionadas, además de los costosos equipos, el elevado consumo de energía y los riesgos de exposición a radiación implícitos en la generación de radiación de longitud de onda corta utilizada en los sistemas de curado basados en EB y UV.

La patente US nº 5.552.467 describe la utilización de combinaciones activadas térmicamente de agentes reductores  
40 químicos e (hidro)peróxidos orgánicos, uno de ellos presente en la tinta y el otro contenido en la solución de fuente, como medio de superar las limitaciones de velocidad del componente de secado de polimerización oxidativa de las tintas litográficas de secado mediante calor. La patente da a conocer la utilización de sistemas de dos partes que excluyen inherentemente la utilización en tintas de un solo fluido, y está limitada adicionalmente por la reactividad de los componentes, lo que resulta en una vida relativamente corta de las soluciones y/o dispersiones de muchos (hidro)  
45 peróxidos orgánicos, y de los agentes reductores en vehículos basados en aceite insaturado, particularmente los que contienen negro de carbón y/o pigmentos basados en metales pesados, y en los concentrados de solución de fuente que contienen goma. La tecnología especificada no se ha reivindicado como eficaz para su utilización en sistemas que deben secar a temperatura ambiente o próxima a la misma.

50 La patente US nº 5.173.113 describe la utilidad de peróxido de hidrógeno como aditivo de solución de fuente para la aceleración del secado de tintas litográficas, en un factor de aproximadamente dos. Sin embargo, esta combinación se utiliza como sistema en dos partes, excluyendo inherentemente su utilización en tintas de un único fluido, y además está limitada por la elevada inestabilidad del peróxido de hidrógeno en presencia de muchos metales de valencia variable.

55 La patente US nº 5.156.674 describe la utilización de combinaciones de perborato sódico (que se hidroliza rápidamente en contacto con el agua, produciendo peróxido de hidrógeno) y sales de zirconio como aceleradores de secado de la solución de fuente litográfica.

60 Ahora se ha apreciado inesperadamente que la incorporación de porcentajes entre bajos y moderados de ésteres multifuncionales 2,5-bis de ácidos grasos (preferentemente insaturados) de 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-dioles, (met)acrilatos, éteres alílicos y/o vinílicos, a tintas y barnices litográficos por lo demás convencionales (entre un 2 y un 30 por ciento en peso), aumenta significativamente las velocidades de secado de dichas tintas y además aumenta la utilidad de cantidades bajas (entre 10 y 5.000 partes por millón (ppm)) de sales de peroxiácidos (no se requieren  
65 agentes reductores como cofactor) como sustitutos para la combinación o combinaciones de agentes reductores e (hidro)peróxidos orgánicos activadas térmicamente y/o peróxido de hidrógeno como aceleradores de secado aditivos de la solución de fuente, previamente descritos.

## Sumario

La presente invención se refiere a composiciones, procedimientos de preparación de dichas composiciones, y procedimientos de utilización de las composiciones para aplicaciones de revestimiento. Los revestimientos son adecuados como tintas, barnices, pinturas y similares. En un aspecto, los revestimientos son de secado rápido, en comparación con las tecnologías existentes, y ofrecen otras ventajas (por ejemplo, calidad de impresión, rapidez de coloreado, presencia reducida o ausencia de componentes VOC, presencia reducida o ausencia de componentes con contenido en metales tóxicos) útiles en aplicaciones de impresión y revestimiento.

Las composiciones según la presente invención incorporan porcentajes moderados de una combinación de ésteres multifuncionales 2,5-bis de ácidos grasos (preferentemente insaturados) de 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-dioles, (met)acrilatos, éteres alílicos y/o vinílicos, a tintas y barnices litográficos (entre un 2 y un 30 por ciento en peso), incluyendo tintas y barnices litográficos por lo demás convencionales, y vehículos y barnices relacionados.

En un aspecto, la invención es una composición (y procedimientos para su utilización) que presenta uno o más ésteres 2,5-bis de ácidos grasos de 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-dioles, y uno o más miembros de entre el grupo constituido por (met)acrilatos multifuncionales, éteres vinílicos multifuncionales, o una combinación de los mismos, en la que la cantidad de (met)acrilato es inferior al 10 por ciento en peso (por ejemplo entre aproximadamente un 1 y un 7% en peso, entre aproximadamente un 3 y un 5% en peso, menos de un número entero en % comprendido entre un 1 y un 10%) de la composición total. La composición puede ser una composición que presenta un mínimo de aproximadamente un 2% y un máximo de aproximadamente un 30 por ciento en peso de una combinación de uno o más ésteres 2,5-bis de ácidos grasos de 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-dioles, y uno o más miembros de entre el grupo constituido por (met)acrilatos multifuncionales, éteres vinílicos multifuncionales, o una combinación de los mismos. En otra forma de realización, la composición incluye, como mínimo, un (met)acrilato.

En otros aspectos, las composiciones (y procedimientos) descritos en el presente documento pueden ser los que comprenden uno o más ésteres 2,5-bis de ácidos grasos insaturados de 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-diol; presentan además una o más sales inorgánicas de un perácido; presentan entre aproximadamente 10 y aproximadamente 5.000 partes por millón (ppm) de una sal inorgánica de un perácido. En otros aspectos, las composiciones (y procedimientos) descritos en el presente documento pueden incluir además pigmentos; pueden presentar además uno o más componentes adicionales del vehículo de tinta (por ejemplo, sólidos, compuestos alquílicos, poliésteres o poliamidas); pueden incluir además agua; o pueden presentar uno o más compuestos indicados en cualquiera de las tablas del presente documento (por ejemplo, las tablas A-C ó 1-4).

En otro aspecto, la presente invención se refiere a una tinta que presenta cualquiera de las composiciones descritas en el presente documento, incluyendo las que comprenden uno o más ésteres 2,5-bis de ácidos grasos de 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-dioles, y uno o más miembros de entre el grupo constituido por (met)acrilatos multifuncionales, éteres vinílicos multifuncionales, o combinaciones de los mismos, en las que la cantidad de (met)acrilato es inferior al 10 por ciento en peso (por ejemplo entre aproximadamente un 1 y un 7% en peso, entre aproximadamente un 3 y un 5% en peso, menos de un número entero en % comprendido entre un 1 y un 10%) de la composición total.

Otro aspecto de la invención es un procedimiento de impresión que incluye la utilización de una tinta que presenta cualquiera de las composiciones descritas en el presente documento, incluyendo las que comprenden uno o más ésteres 2,5-bis de ácidos grasos de 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-dioles, y uno o más miembros de entre el grupo constituido por (met)acrilatos multifuncionales, éteres vinílicos multifuncionales, o combinaciones de los mismos, en las que la cantidad de (met)acrilato es inferior a 10 por ciento en peso (por ejemplo, entre aproximadamente un 1 y un 7% en peso, entre aproximadamente un 3 y un 5% en peso, menos de un número entero en % comprendido entre un 1 y un 10%) de la composición total. Dicho procedimiento puede incluir además la aplicación de la tinta a una prensa; puede ser litográfico, tipográfico, flexográfico, de grabado, etc.

En otro aspecto, la invención es un procedimiento de impresión que incluye la utilización de cualquiera de las composiciones descritas en el presente documento, incluyendo las que comprenden uno o más ésteres 2,5-bis de ácidos grasos de 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-dioles, y uno o más miembros de entre el grupo constituido por (met)acrilatos multifuncionales, éteres vinílicos multifuncionales, o combinaciones de los mismos, en las que la cantidad de (met)acrilato es inferior al 10 por ciento en peso (por ejemplo entre aproximadamente un 1 y un 7% en peso, entre aproximadamente un 3 y un 5% en peso, menos de un número entero en % comprendido entre un 1 y un 10%) de la composición total, como vehículo de tinta. El procedimiento puede incluir además que el vehículo de tinta se mezcla con una solución de fuente, o el hecho de que la solución de fuente incluya además un (hidro) peróxido orgánico o una sal inorgánica de un perácido. El procedimiento puede incluir además poner en contacto la composición o vehículo de tinta descritos en el presente documento con una solución de fuente inmediatamente antes de su utilización en la impresión o inmediatamente antes de su aplicación a una prensa de impresión. El procedimiento puede incluir además poner en contacto la composición o vehículo de tinta descritos en el presente documento con agua (por ejemplo, aire, una fuente de agua, u otra fuente de humedad) inmediatamente antes de su utilización en la impresión o inmediatamente antes de su aplicación a una prensa de impresión.

Otro aspecto de la invención es una composición preparada mediante el procedimiento que consiste en combinar uno o más ésteres 2,5-bis de ácidos grasos de un 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-diol, y uno o más miembros de entre el grupo constituido por (met)acrilatos multifuncionales, éteres vinílicos multifuncionales, o una combinación

## ES 2 297 264 T3

de los mismos, siendo la cantidad de (met)acrilato inferior al 10 por ciento en peso de la composición total. El procedimiento puede incluir además combinar uno o más compuestos adicionales descritos en el presente documento (por ejemplo, una sal inorgánica de un perácido o un hidroperóxido orgánico).

5 En un aspecto, las composiciones son cualquiera de las descritas en el presente documento, las cuales tienen niveles reducidos (en relación con las cantidades convencionales, por ejemplo, < 1% en peso, entre 0,05 y 0,7% en peso, de metal), o están totalmente desprovistas, de metales pesados tóxicos (por ejemplo, cobalto, manganeso), incluyendo las formas elementales o de sales.

10 Las formas de realización preferidas de la presente invención incluyen las formulaciones de tinta lito que incorporan entre aproximadamente un 2 y aproximadamente un 12 por ciento en peso de ésteres 2,5-bis de ácidos grasos (preferentemente insaturados) de 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-dioles, además de entre un 2 y aproximadamente un 15 por ciento en peso de uno o más (met)acrilatos y/o éteres vinílicos multifuncionales esencialmente no volátiles, en combinación con las fuentes de radicales libres descritas anteriormente. En la tabla B se indican ejemplos de los  
15 bis ésteres de bis oxa-ciclohexadieno-diol que responden a la fórmula general A (a continuación). Los (met)acrilatos y éteres vinílicos multifuncionales útiles en la práctica de la presente invención son muy numerosos; sin embargo, para una mayor brevedad, en la tabla B y C, respectivamente, se mencionan diez ejemplos de cada uno. Dichos ejemplos pretenden ser ilustrativos, sin delimitar el alcance de la presente invención.

20 La introducción de dichos ésteres 2,5-bis de ácidos grasos (preferentemente insaturados) de 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-dioles, (met)acrilatos y/o éteres vinílicos como sustitutos (opcionalmente parciales) de disolvente, no sólo aumenta sustancialmente los efectos de aceleración de secado de las combinaciones (hidro)peróxido orgánico-agente reductor, y/o de la adición de solución de secado de peróxido de hidrógeno, descritas por la técnica anterior, sino que además proporciona mejoras estéticas significativas en relación con la técnica anterior. Estas mejoras incluyen la minimización de la ganancia de punto, del “efecto fantasma” (penetración de sustratos porosos por parte de la tinta por acción capilar) y del “efecto fantasma” de gases, un mayor potencial de brillo, y unas mayores velocidades de dispersión de pigmentos. Las mejoras alcanzadas mediante la aplicación de la presente invención permiten al formulador diseñar tintas lito con poco disolvente y/o sin disolvente mejores que sus análogas convencionales basadas en (resina alquídica-poliéster) con disolvente. Se ha observado que la utilización de sales peroxi inorgánicas, en oposición a la  
25 utilización de (hidro)peróxidos orgánicos, cuando se utilizan junto con tintas litográficas convencionales o de un único fluido, ya sea en la tinta o en la solución de fuente, minimiza los problemas de estabilidad de la formulación, dado que la mayoría de sales peroxi inorgánicas tiene una solubilidad mínima en la fase de la tinta basada en aceite, y un potencial de oxidación insuficiente con el fin de dañar significativamente las soluciones de fuente y/o los concentrados relacionados, en condiciones de uso normal y/o almacenamiento.

30 En los aspectos prácticos, la presente invención describe la utilización de sistemas de tinta lito que utilizan proporciones entre bajas y moderadas de ésteres multifuncionales 2,5-bis de ácidos grasos (preferentemente insaturados) de 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-dioles, (met)acrilatos y/o éteres vinílicos, preferentemente en combinación con proporciones catalíticas de sales de peroxiácido. De forma útil, dichas sales de peroxiácido pueden incorporarse a la tinta y/o a la solución de fuente (cuando se utilizan en litografía de plancha húmeda), en cantidades del orden de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 5.000 partes por millón (ppm). Cuando dichos aceleradores son activados mediante técnicas fácilmente aplicables, por ejemplo químicamente, térmicamente y/o mediante exposición a radiación, estas fuentes de radicales libres nacientes se descomponen liberando radicales que provocan un rápido curado de la tinta basado en polimerización.

35 Los detalles de una o más formas de realización de la presente invención se exponen en los dibujos adjuntos y la siguiente descripción. Otras características, objetos y ventajas de la invención resultarán evidentes a partir de la descripción y los dibujos, y a partir de las reivindicaciones.

### 50 Descripción detallada

Las composiciones y procedimientos según la invención se refieren a revestimientos y, en un aspecto, a tintas. Los materiales estándares y convencionales en la técnica son adecuados para su utilización en las composiciones y procedimientos descritos en el presente documento.

55 La impresión litográfica es la técnica o procedimiento de impresión a partir de una plancha lisa en la que la imagen deseada se alcanza mediante la construcción de dicha plancha, de tal modo que se produzca una adhesión selectiva de la tinta de impresión a la plancha en la zona o zonas deseadas de la imagen, seguida de la transferencia por contacto de dicha imagen, ya sea directamente o indirectamente, a un sustrato (por ejemplo, papel, plástico, metal).

60 Los ácidos grasos insaturados se definen como materiales que presentan la estructura compuesta  $\text{HOC(O)}(\text{CR}^1\text{R}^2)_n(\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^4)_m\text{R}_7$ , en la que m es un entero comprendido entre uno y aproximadamente 5, en la que n es un entero comprendido entre 3 y aproximadamente 20, y en la que cada uno de los diversos grupos R (por ejemplo,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ) se selecciona independientemente de entre hidrógeno o es un grupo hidrocarbilo monovalente que presenta entre uno y aproximadamente cuatro átomos de carbono. Los diversos  $(\text{CR}^1\text{R}^2)$  y  $(\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^4)$  no deben ser necesariamente consecutivos o conjugados, sino que pueden estar conectados entre sí en cualquier orden. Los ácidos grasos insaturados útiles en las composiciones y procedimientos del presente documento incluyen, por ejemplo, los indicados en las tablas del presente documento.

## ES 2 297 264 T3

Los ésteres de (met)acrilatos se definen en el presente documento como materiales que presentan la estructura general  $[RCH_2=CRC(O)O]_nR'$ , en la que n es un entero mayor de 1; cada R se selecciona independientemente de entre hidrógeno, o un grupo  $CH_3$ , y R' se selecciona de entre grupos hidrocarbilo que presentan entre dos y aproximadamente 20 átomos de carbono cada uno, excepto porque el número de átomos de carbono en cada R' debe ser igual o mayor que n. Los ésteres de (met)acrilatos útiles en las composiciones y procedimientos del presente documento incluyen, por ejemplo, los indicados en las tablas del presente documento.

Las sales inorgánicas de perácidos (o peroxiácidos) se definen en el presente documento como sales de ácidos que contienen la estructura  $(O-O^-)$ , en la que el catión tiene una carga eléctrica positiva en un átomo distinto del hidrógeno, o carbono. Las sales inorgánicas de perácidos útiles en las composiciones y procedimientos del presente documento incluyen, por ejemplo, las indicadas en las tablas del presente documento. En algunos aspectos de la invención, las sales inorgánicas de perácidos se utilizan en cantidades catalíticas (por ejemplo, menos de aproximadamente un 0,5 por ciento en peso, menos de aproximadamente 0,25 por ciento en peso, menos de aproximadamente 0,1 por ciento en peso, sobre la base del peso total de la composición).

Los hidroperóxidos orgánicos se definen como un compuesto orgánico que contiene la estructura C-O-O(R), en la que R se selecciona de entre hidrógeno, o un grupo enlazado a través de carbono al oxígeno del peróxido. Los hidroperóxidos orgánicos útiles en las composiciones y procedimientos del presente documento incluyen, por ejemplo, los indicados en las tablas del presente documento.

Los éteres vinílicos multifuncionales se describen en el presente documento como sustancias químicas orgánicas que contienen la estructura  $[RRC=CRO]_nR'$ , en la que n es un entero mayor de 1; cada R se selecciona independientemente de entre hidrógeno, o un grupo  $CH_3$ , y R' se selecciona de entre grupos hidrocarbilo que presentan entre dos y aproximadamente 10 átomos de carbono.

Una solución de fuente se define en el presente documento como una solución acuosa que mantiene el equilibrio hidrofílico oleofóbico de la zona de no imagen y de imagen sobre una plancha planográfica, a la vez que mantiene una película protectora con el fin de impedir la oxidación de las zonas de no imagen.

Los pigmentos son un particulado coloreado que es esencialmente insoluble en su vehículo. Los pigmentos pueden presentar cualquier color de entre una variedad de colores, y están ejemplificados por los indicados en los ejemplos del presente documento.

La ganancia de punto se define en el presente documento como la expansión de los (sub)componentes de la imagen tras la aplicación de la misma al sustrato de impresión. Este fenómeno disminuye la calidad de detalle, por lo que una ganancia de punto mínima es típicamente más deseable para obtener unas imágenes con mayor claridad.

La variedad de ésteres 2,5-bis de ácidos grasos (preferentemente insaturados) de 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-dioles, ésteres (met)acrilatos, y éteres vinílicos y/o alílicos útiles en la práctica de la presente invención es muy extensa. Sin embargo, para una mayor brevedad, en las tablas A a C se indican únicamente 10 ejemplos de miembros preferidos de cada clase de material. Los ejemplos proporcionados a continuación pretenden ser ilustrativos, no exhaustivos, y no pretenden limitar el alcance de la presente invención. Los expertos en la materia podrán fácilmente proporcionar muchos más ejemplos de cada clase de estos componentes con una dificultad mínima, y sin apartarse del alcance de la presente invención.

Un vehículo de tinta es una combinación de componentes adecuados para composiciones de tinta. En un aspecto, el vehículo de tinta contiene algunos componentes que son incompatibles para su almacenamiento con otros componentes de tinta (es decir, que cuando entran en contacto se produce una reacción irreversible que puede ser no deseable o la cual puede ser deseable controlar, de tal modo que la reacción tenga lugar inmediatamente antes de la utilización del producto resultante (por ejemplo, tinta para impresión) o simultáneamente a la misma. En tal caso, uno de los componentes incompatibles se coloca en el vehículo de tinta y el otro se coloca en un segundo vehículo de tinta (por ejemplo, una solución de fuente) para mezclarse inmediatamente antes de su uso o simultáneamente al mismo. El vehículo de tinta puede incluir cualquiera de los materiales descritos en el presente documento, puede también incluir cualquier componente de vehículo de tinta estándar conocido en la técnica, incluyendo, por ejemplo, sólidos, compuestos alquídicos, poliésteres o poliamidas adecuados para composiciones de tinta de impresión, y similares. El mismo material puede ser considerado un barniz por revestimiento cuando no existen pigmentos en la composición. Los barnices se consideran expresamente un aspecto de las composiciones descritas en el presente documento.

Las composiciones del presente documento son útiles en aplicaciones de impresión litográfica. Dichas aplicaciones pueden ser de huecograbado u offset, incluyendo impresión sobre pliegos, impresión de bobina de secado en frío e impresión de bobina de secado mediante calor. Los contenidos de la presente invención son beneficiosos y aplicables en la práctica de las formas de litografía tipográfica, sobre pliegos, de bobina de secado mediante calor y de bobina de secado en frío; en cada caso, la presente invención proporciona la oportunidad de alcanzar una producción más rápida de productos mejorados.

El número y variedad de fuentes de radicales libres nacientes útiles en la práctica de la presente invención es muy extenso. Sin embargo, para una mayor brevedad, únicamente se indican 10 ejemplos de fuentes (véase tabla A). Las sales de perácido nacientes útiles en conjunción con una configuración específica de prensa de impresión litográfica

## ES 2 297 264 T3

pueden seleccionarse, en parte, a través de los elementos de activación disponibles. Por ejemplo, la ausencia de una fuente de energía radiante impediría la utilización de un sistema activado por radiación, y/o la utilización de litografía de un único fluido, de plancha seca, impediría la aplicabilidad de agua y/o sistemas activados químicamente.

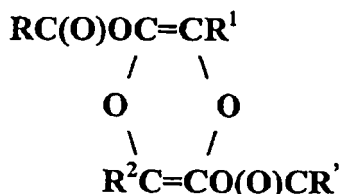
5 Otras formas de realización de la presente invención incluyen las descritas específicamente en las tablas y ejemplos del presente documento. Los ejemplos descritos a continuación pretenden ser ilustrativos de la invención, sin limitar el alcance de la misma.

### Ejemplos

TABLA A

Designación del material	Sal de peroxiácido	Incorporación a la tinta (I) o Solución de fuente (F)	Metodología preferida de activación
AA	Peroxidifosfato de sodio	I o F	Agua
AB	Perborato de sodio	I o F	Agua
AC	Persulfato de sodio	I o F	Térmica
AD	Peroxidisulfato de sodio	I o F	Térmica
AE	Perftalato de calcio	I o F	Térmica o radiación
AF	Percarbonato de aluminio	I o F	Agua o térmica
AG	Perhenato de potasio	I	Térmica o radiación
AH	Permanganato de potasio	I	Térmica o radiación
AI	Per-t-butóxido de magnesio	I	Agua
AJ	Peracetato de sodio	I o F	Térmica o radiación

### Fórmula A



en la que R y R' se seleccionan cada uno independientemente de entre ligandos de hidrocarbilo u oxihidrocarbilo monovalentes, saturados o insaturados, con entre 3 y 30 átomos de carbono. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan cada uno independientemente de entre hidrógeno y ligandos hidrocarbilo monovalentes, aromáticos o insaturados, con entre 1 y 7 átomos de carbono.

TABLA B

Designación del material	éster 2,5-bis de 1,4-bis oxa-ciclohexadieno
BA	3,6-bis metilo, bis linolenato
BB	2-butenato, ricinoleato
BC	3-(2-butenil) bis 6,8-undecadienoato
BD	araquidonato, miristoleato
BE	n-octanoato, 2-propenoato
BF	3,6-bis fenilo, crotonato, laurato
BG	3-metil-6-hexilo, bis isovalerato
BH	Pelargonato, versalato
BI	3,6-bis metilo, bis éster graso de aceite de tung
BJ	3-t-butilo, 2-behenolato, 6-(2-metil)-2-propenolato

# ES 2 297 264 T3

TABLA C

CA	(met)acrilatos/éteres vinílicos multifuncionales
CB	tetrametacrilato de sorbitán
CC	trimelitato de trisalilo
CD	tetrakis metilol acetona bis acrilato, undecanoato
CE	2,3,2',3'-tetrakis acrilato bis propil éter
CF	Tris metilol propano tris metacrilato
CG	1,2,4-ciclohexano tris acrilato
CH	2,5-furfuril bis acrilato
CI	Bis pentaeritritol tetrakis vinil éter (mezcla de isómeros)
CJ	n-hexanol 1,2- tris vinil éter

## Ejemplo 1

### Procedimiento de preparación de bis ésteres de 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno (ésteres bis vinilo)

Se disolvió un mol de 2,5-bis oxo-1,4-dioxano en 2 litros de trimetil ciclohexano, se añadieron 0,5 g de titanato de tetraisopropilo y la solución resultante se calentó con agitación abundante y se mantuvo a  $160 \pm 5^\circ\text{C}$  bajo burbujeo de nitrógeno, durante la adición, durante un periodo de cuatro horas, de 2 moles de linolenato de metilo, y posteriormente durante tres horas adicionales. Se recogieron 1,92 moles de metanol (identidad confirmada por cromatografía de gases) por destilación durante el periodo de calentamiento. El análisis del producto resultante por cromatografía líquida de alta presión (HPLC), espectroscopia de masas (EM) y espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), indicó que el 98 por ciento del dioxano y el 96 por ciento del linolenato de metilo se habían consumido efectivamente para producir un rendimiento del 91% en moles del bis éster deseado (cada R1 y R2 = H, R, y cada R' = C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>). Se prepararon de forma similar una variedad de análogos. Los análogos en los que los dos ligandos acilo eran distintos se produjeron por adición secuencial de los componentes acilo, con un período de equilibración de dos horas entre las adiciones del componente acilo. Los rendimientos respectivos del producto o productos mencionados (aislados por HPLC preparativa, e identificados por EM y FTIR) se indican en la tabla 1.

TABLA 1

Producto principal	1,4- bis oxaciclohexano-2,5-diona	Acilato 1	Acilato 2	Rendimiento % en moles
BA	3,6-bis metilo	linolenato de isopropilo	el mismo	94
BB		isooctadienoato de metilo	ricinoleato de etilo	37 <sup>a</sup>
BC	3-(2-butenilo)	6,8-undecadienoato de metilo	el mismo	89
BD	3-metilo	araquidonato de isopropilo	misteroleato de metilo	42 <sup>a</sup>
BE		octanoato de metilo	2-propenoato de t-butilo	44 <sup>a</sup>
BF	3,6-bis fenilo	crotonato de metilo	laurato de etilo	47 <sup>a</sup>
BG	2-metil-5-hexilo	isovalerato de etilo	el mismo	81
BH		pelagonato de metilo	ácido versálico	87
BI	3,6-bis metilo	ácido graso de aceite de tung	el mismo	83 <sup>b</sup>
BJ	3-t-butilo,	2-metilo-2-propenoato de isopropilo	ácido behenólico	52 <sup>a</sup>

Notas: a) mezcla acilato bis éster, rendimiento total de bis acilato > 75%. b) total (mezcla) acilato bis ésteres grasos.

## ES 2 297 264 T3

### Ejemplo 2

*Incorporación de proporciones menores de (met)acrilatos y/o éteres vinílicos y/o alílicos multifuncionales, como sustitutos (parciales/completos) de disolvente en tintas litográficas de impresión sobre pliegos de doble fluido*

Se prepararon tintas lito azules de impresión sobre pliegos por mezcla mecánica y trituración con tres rodillos (hasta una molienda Hegman de 7+) de 345 g de Halite, 295 g de 3010 (Lawter Chemical Co., barnices brillantes basados en aceite de tung y linaza), 160 g de pigmento azul de ftalocianina (No. Ciba Specialty Chemical Co.), 150 g de diluyente convencional, o sustituto de diluyente o diluyentes reactivos sin VOC, tal como se especifica en la tabla 2, 6 g de politetrafluoroetileno en polvo (Micro Powders-Fluoro 60), 2 g respectivamente de naftenatos de cobalto 12%, y de manganeso 12%. Opcionalmente, se añadió acelerador, tal como se ha especificado, al fluido indicado. La adherencia de tinta se ajustó a 11 a 800 rpm, mediante la adición de 40 g de una combinación de Exxate 200, diluyente, tal como se ha especificado, y/o 3020 (Lawter Chemical Co., barniz brillante basado en aceite de tung y linaza).

Cada tinta resultante se evaluó separadamente por impresión, utilizando una pantalla de 300 líneas a una densidad normal de 120 en un densitómetro Xrite, sobre una pila de papel de 35 kg revestida de cromo, utilizando una imprenta por pliegos Komori 300 X 450 mm, a 9.000 impresiones por hora, utilizando Varn Corp.'s Total (concentrado de solución de fuente) a 80 g por litro, y una proporción mínima de isopropanol, como aditivo de fuente, necesario con el fin de eliminar el espumado. Se evaluaron en cada una de las impresiones resultantes las velocidades de secado y la ganancia de punto. También se evaluaron el rendimiento de impresión (rendimiento), los requerimientos mínimos de disolvente de fuente, la altura máxima de apilamiento antes de offset visible y los valores de VOC, y se indican en la tabla 2.

TABLA 2

ID	Diluyente (s) -%	Acelerador -ppm/l o F	% mínimo de alcohol de fuente requerido	VOC total g/kg tinta	Rendimiento 10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> /g tinta	% Ganancia de punto	Apilam. Máx. Cm	Tiempo de secado total Horas
2A	Exxate 200-15	Ninguno	8,5	188	0,76	26	42	21
2B	Exxate 200-15	AA-5000/l	8,5	188	0,73	24	42	16
2C	BA-10	ninguno	ninguno	7	1,06	5	60	13
2D	BA-10	AA-500/l	ninguno	7	1,04	3,5	65	9
2E	BE-7	ninguno	ninguno	6	1,02	5,5	55	15
2E	BE-7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -1.000/F	ninguno	6	1,01	5,5	55	18
2F	BE-7	AB-80/l	ninguno	6	1,02	5,5	55	15
2G	BI-3, CB-7	AD-1.250/F	ninguno	3	1,11	4,9	75	6
2H	CD-9	ninguno	2	25	0,98	7,8	55	13
2I	CH-12	AF-15/l	1	14	0,96	8,2	60	10
2J	Exxate 200-7 BB-4	AA-5000/l	3,2	75	0,86	14	48	13

Los beneficios demostrados incluyen: ganancia de punto reducida, secado más rápido, reducción/casi eliminación de los VOC, mayor tolerancia de apilamiento de impresión.

### Ejemplo 3

*Incorporación de proporciones inferiores de (met)acrilatos y/o éteres vinílicos y/o alílicos multifuncionales, como sustitutos (parciales/completos) de disolvente en tintas litográficas de impresión de bobina de secado en frío con un solo fluido (humedad de sustrato activada)*

Se prepararon tintas lito negras, de un solo fluido, de impresión de bobina de secado en frío, dispersando mecánicamente y filtrando (a través de un filtro de 5 micrones) 400 g de Ultrex 110, 300 g de Nylin 5 (Lawter Chemical Co., vehículos de tinta brillantes basados en aceite de tung y linaza), 140 g de pigmento negro (No. R400R Cabot Corp.), 7 g de pigmento Reflex Blue (BASF), 105 g de diluyente convencional, o sustituto de diluyente o diluyentes reactivos sin VOC, tal como se especifica en la tabla 3, 4 g de pasta de cera de polietileno (No. Shamrock Industries), y 3 g de politetrafluoroetileno en polvo (Micro Powders-Fluoro 60). Opcionalmente, se añadió acelerador, tal como se ha especificado, a la tinta. La adherencia de tinta se ajustó a 8 a 800 rpm, mediante la adición de 40 g de una combinación

## ES 2 297 264 T3

de diluente, diluyente, tal como se ha especificado, y/o 3020 (Lawter Chemical Co., barniz brillante basado en aceite de tung y linaza).

Cada tinta resultante se evaluó separadamente por impresión, utilizando una pantalla de 200 líneas a densidades estándares en una pila de papel de 25 kg no revestida, utilizando una Goss, bobina de 1 metro, con planchas de silicona Toyo, al máximo (velocidad de secado, o velocidades de producción de impresión, 19.000 impresiones/hora). Se evaluaron en cada una de las impresiones resultantes las velocidades de secado y la ganancia de punto. También se evaluaron el rendimiento de impresión (rendimiento), los requerimientos, la compresión mínima (psi) necesaria para provocar offset visible y los valores de VOC, y se indican en la tabla 3. El sustrato y el local de impresión se mantuvieron a 22°C y una humedad relativa del 60% durante la impresión.

TABLA 3

ID	Diluyente(s) -%	Acelerador -ppm	VOC total g/kg tinta	Rendimiento 10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> /g tinta	% Ganancia de punto	Comp. Máx. Psi X 100	Vel. Máx. de impresión K
3A	Propilenglicol-22	ninguno	232	0,59	31	0,65	12,7
3B	Propilenglicol-22	AE-1,000	234	0,61	27	0,95	14,9
3C	Butiltriglicol-25	ninguno	257	0,53	25	0,73	13,7
3D	Butoxitriglicol-25	AF-250	262	0,54	23	0,80	15,4
3F	BF-9, CF-11	ninguno	9	0,89	7	1,2	18,7
3G	BF-6, CF-11	AE-500	9	0,89	8	> 2,5	> 19
3H	BG-19	AI-70	10	0,87	6	> 2,5	> 19
3I	CH-22	AG-40	7	0,79	8	1,8	18,6
3J	BC-17	AA-600	5	0,91	7	> 2,5	> 19

Los beneficios demostrados incluyen: ganancia de punto reducida, secado más rápido (permitiendo velocidades de impresión más altas), reducción/casi eliminación de los VOC, mayor tolerancia de compresión de impresión.

### Ejemplo 4

*Incorporación de proporciones menores de (met)acrilatos y/o éteres vinílicos y/o alílicos multifuncionales, como sustitutos (parciales/completos) de disolvente en tintas litográficas de impresión de bobina de secado mediante calor*

Se prepararon tintas lito de secado mediante calor amarillas, rojas, cyan y negras, dispersando mecánicamente y filtrando (a través de un filtro de 5 micrones) 400 g de A-1407, 300 g de Ultrex 110 (Lawter Chemical Co., vehículos de tinta brillantes basados en aceite de tung y linaza), 140 g de pigmento, 250 g de diluyente convencional, o sustituto de diluyente o diluyentes reactivos sin VOC, tal como se especifica en la tabla 3, 4 g de pasta de cera de polietileno (No. Shamrock Industries), 20 g de carbonato de aluminio y 3 g de politetrafluoroetileno en polvo (Micro Powders-Fluoro 60). Opcionalmente, se añadió acelerador, tal como se ha especificado, a la tinta. La adherencia de tinta se ajustó a 8 a 800 rpm, mediante la adición de 40 g de una combinación de Exxate 200, diluyente, tal como se ha especificado, y/o 3020 (Lawter Chemical Co., barniz brillante basado en aceite de tung y linaza).

Cada tinta resultante se evaluó colectivamente por impresión por dos caras de cuatro colores, utilizando una pantalla de 200 líneas a densidades estándares en una pila de papel de 25 kg revestida, utilizando una Goss, bobina de secado mediante calor de 1 metro, planchas convencionales, una solución de fuente que contenía 20 g/l de solución de fuente Lithofont concentrada (2-3%), y el mínimo de IPA necesario para impedir el espumado; y un horno de 9 metros a 160°C equipado con un rodillo de enfriamiento de 5°C, al máximo (velocidad de secado, o velocidades de producción de impresión, 22.000 impresiones/hora). Se evaluaron en cada una de las impresiones resultantes las velocidades de secado y la ganancia de punto. También se evaluaron el rendimiento de impresión (rendimiento promedio de color), la compresión mínima (psi) necesaria para provocar offset visible y los valores de VOC, y se indican en la tabla 4.

# ES 2 297 264 T3

TABLA 4

ID	Diluyente(s) -%	Acelerador -ppm	VOC total g/kg tinta	Rendimiento 10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup> /g tinta	% Ganancia de punto	Comp. Máx. Psi X 100	Vel. Máx. de impresión K
4A	Exxate 200-25	ninguno	282	0,79	31	1,65	17,7
4B	Exxate 200-25	AE-1.000	284	0,81	27	1,93	18,9
4C	Exxate 200-25	Peróxido de t-butilo - 1.000	297	0,77	30	1,65	18,1
4D	Linoleato de metilo -25	AF-250	185	0,74	24	0,80	18,4
4F	BF-9, CF-11	ninguno	9	0,86	6	2,2	21,7
4G	BJ-6, CC-11	AE-500	9	0,88	8	> 2,5	> 22
4H	BG-19	AI-70	10	0,91	5	> 2,5	> 22
4I	CI-22	AG-40	7	0,89	9	1,8	20,6
4J	BC-17	AA-600	5	0,92	8	> 2,5	> 22

Los beneficios demostrados incluyen: ganancia de punto reducida, secado más rápido (permitiendo velocidades de impresión más altas), reducción/casi eliminación de los VOC, mayor tolerancia de apilamiento de impresión.

Los compuestos según la presente invención (incluyendo los utilizados en composiciones del presente documento) pueden contener uno o más centros asimétricos y, en consecuencia, presentarse como racematos y mezclas racémicas, enantiómeros individuales, diastereómeros individuales y mezclas diastereoméricas. También se consideran los isómeros de doble enlace E-, Z- y cis-, trans-. Todas estas formas isoméricas de dichos compuestos se incluyen expresamente en la presente invención. Los compuestos según la presente invención también pueden representarse en múltiples formas tautoméricas. En tales casos, la invención incluye expresamente todas las formas tautoméricas de los compuestos descritos en el presente documento. Todas estas formas isoméricas de dichos compuestos se incluyen expresamente en la presente invención. Todas las formas cristalinas de los compuestos descritos en el presente documento se incluyen expresamente en la presente invención.

Salvo que se definan de forma diferente, todos los términos técnicos y científicos utilizados en el presente documento tienen el significado comúnmente conocido por un experto en la materia a la que pertenece la presente invención. Aunque pueden utilizarse procedimientos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento en la práctica o ensayo de la presente invención, a continuación se describen procedimientos y materiales adecuados. En caso de conflicto, la presente memoria, incluyendo definiciones, tendrá autoridad. Además, los materiales, procedimientos y ejemplos son únicamente ilustrativos, y no pretenden resultar limitativos.

La totalidad de las referencias mencionadas en la presente memoria, ya se encuentren en medios de almacenamiento impresos, electrónicos, legibles por ordenador o de cualquier otra forma, se incorporan como referencia en su totalidad, incluyendo, sin limitarse a los mismos, resúmenes, artículos, revistas, publicaciones, textos, tratados, páginas web, bases de datos, patentes y publicaciones de patente.

Se han descrito diversas formas de realización de la invención. Sin embargo, se comprenderá que pueden introducirse diversas modificaciones sin apartarse del espíritu y el alcance de la presente invención. En consecuencia, otras formas de realización están dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición que comprende ésteres 2,5-bis de ácidos grasos de 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-dioles, y uno o más miembros de entre el grupo constituido por (met)acrilatos multifuncionales, y éteres vinílicos multifuncionales, en la que la cantidad de (met)acrilato es inferior al 10 por ciento en peso de la composición total.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, que comprende un mínimo de aproximadamente 2% y un máximo de aproximadamente 30 por ciento en peso de una combinación de ésteres 2,5-bis de ácidos grasos de 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-dioles, y cualquiera de entre éteres vinílicos, (met)acrilatos multifuncionales, o una combinación de los mismos.
- 15 3. Composición según la reivindicación 1, que comprende un éster 2,5-bis de ácido graso insaturado de 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-diol.
4. Composición según la reivindicación 1, que comprende además una sal inorgánica de un perácido.
5. Composición según la reivindicación 4, que comprende desde aproximadamente 10 a aproximadamente 5.000 partes por millón (ppm) de una sal inorgánica de un perácido.
- 20 6. Composición según la reivindicación 3, que comprende desde aproximadamente 10 a aproximadamente 5.000 partes por millón (ppm) de una sal inorgánica de un perácido.
7. Tinta que comprende la composición según la reivindicación 1.
- 25 8. Tinta según la reivindicación 7, que comprende además pigmentos.
9. Procedimiento de impresión que comprende la utilización de una tinta según la reivindicación 7.
- 30 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la impresión comprende la aplicación de la tinta a una prensa.
11. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la impresión es una impresión litográfica.
- 35 12. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la impresión comprende la impresión sobre papel.
13. Procedimiento de impresión que comprende la utilización de la composición según la reivindicación 1 como vehículo de tinta.
- 40 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el vehículo de tinta se mezcla con una solución de fuente.
15. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la solución de fuente comprende además un (hidro)peróxido orgánico y/o una sal inorgánica de un perácido.
- 45 16. Composición según la reivindicación 1, que comprende además uno o más componentes adicionales de vehículo de tinta.
17. Composición según la reivindicación 16, en la que los componentes adicionales de vehículo de tinta son sólidos, compuestos alquídicicos, poliésteres o poliamidas.
- 50 18. Composición según la reivindicación 1, en la que el éster 2,5-bis de ácido graso insaturado de 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-diol es un compuesto que es 3,6-bis metilo, bis linolenato; 2-butenato, ricinoleato; 3-(2-butenil) bis 6,8-undecadienoato; araquidonato, miristoleato; n-octanoato, 2-propenoato; 3,6-bis fenilo, crotonato, laurato; 3-metil-6-hexilo, bis isovalerato; pelargonato, versalato; 3,6-bis metilo, bis éster graso de aceite de tung; o 3-t-butilo, 2-behenolato, 6-(2-metil)-2-propenolato.
- 55 19. Composición preparada mediante el procedimiento que consiste en combinar un éster 2,5-bis de ácido graso de un 1,4-bis oxa-2,5-ciclohexadieno-2,5-diol, y cualquiera de entre (met)acrilatos multifuncionales, éteres vinílicos multifuncionales, o una combinación de los mismos, en la que la cantidad de (met)acrilato es inferior al 10 por ciento en peso de la composición total.
- 60 20. Composición según la reivindicación 19, que comprende además combinar una sal inorgánica de un perácido o un hidroperóxido orgánico.