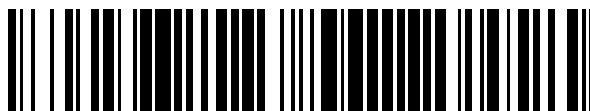


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 827**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/00** (2006.01)

**C09D 11/02** (2006.01)

**C09D 11/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09745551 .3**

96 Fecha de presentación: **13.05.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2285916**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.02.2011**

54 Título: **MATERIAL LAMINADO RECUBIERTO CON TINTA DE IMPRENTA O LACA DE IMPRENTA ENDURECIBLE POR RADIACIÓN Y PIEZA DE MOLDEO.**

30 Prioridad:  
**14.05.2008 DE 102008023499**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.03.2012**

73 Titular/es:  
**Bayer MaterialScience AG  
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:  
**KÜNZEL, Roland;  
MEYER, Klaus;  
KINZEL, Norbert;  
SCHÄFER, Wolfgang y  
HAUCK, Martin**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

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).

ES 2 375 827 T3

## DESCRIPCIÓN

Material laminado recubierto con tinta de imprenta o laca de imprenta endurecible por radiación y pieza de moldeo.

La presente invención se refiere a un material laminado recubierto con tinta de imprenta o laca de imprenta endurecible por radiación así como a un procedimiento para la producción de un material laminado semejante usando una laca de imprenta semejante o una tinta de imprenta semejante. Además la invención se refiere a una pieza de moldeo rellena por detrás que contiene un material laminado semejante así como a un procedimiento para la producción de una pieza de moldeo semejante.

Por el estado de la técnica son conocidas tintas de imprenta basadas en resinas sólidas, en especial en policarbonato, que típicamente están disueltas en disolventes exentos de halógenos. El documento EP 0 688 839 B1 describe una tinta de imprenta semejante referida como genérica que en lo relativo al policarbonato ahí descrito debe incluirse en la presente solicitud como una posible forma de realización del aglutinante perteneciente a la invención.

Sin embargo, esta tinta de imprenta conocida por el estado de la técnica es inconveniente en tanto que las tintas de imprenta que contienen disolventes conocidas por el estado de la técnica tienen tendencia a secarse en la tela por evaporación del disolvente, en especial tras un cierto tiempo de permanencia sin imprimir. Por ello se produce la oclusión de la tela y es necesario limpiarla adicionalmente. En el caso más desfavorable la tela queda por ello inutilizable. Otro inconveniente de esta tecnología conocida por el estado de la técnica radica en que el secado de la tinta de imprenta debe realizarse mediante aire caliente en un canal de secado o estufa; esto conduce a que el procesamiento se alarga por el tiempo necesario para el secado y por consiguiente no es discrecionalmente optimizable. Mediante los secadores de IR utilizados para el secado térmico existe además una necesidad elevada de sitio y energía, lo que resulta en un incremento de los costes.

Es además conocida por el estado de la técnica una resina endurecible por radiación que está provista de monómeros reactivos, igualmente endurecibles por UV. El correspondiente documento GB 2 370 279 A describe a este respecto un poliuretanoacrilato endurecible por radiación con componente policarbonato en la estructura química que, sin embargo, presenta inconvenientes en la procesabilidad. En especial en la impresión sobre sustratos de policarbonato se presenta el problema de una peor adherencia en los procesos llamados de retroinyección, es decir en el procedimiento de procesamiento en el que después se retroinyecta todavía con un plástico termoplástico sobre la cara de impresión la lámina de policarbonato impresa mediante la tinta de imprenta. De este modo la tinta se encuentra como en un sándwich entre la lámina de policarbonato y el material de fundición inyectada y no puede producirse ningún desgaste de la lámina en el uso diario. Otro inconveniente de este estado de la técnica es el pegado de la imagen de impresión sobre el molde en la conformación, así como la alta sensibilidad a la presión y temperatura de la imagen de impresión, que conduce nuevamente en la retroinyección a un destañado perjudicial y con ello a una mala imagen de impresión. Es por consiguiente objetivo de la presente invención proporcionar un material laminado o un procedimiento para la producción de un material laminado con una tinta de imprenta, en el que la adherencia de la tinta de imprenta y/o de la laca de imprenta respecto al sustrato esté mejorada y optimizada. En especial se excluye la necesidad del uso de disolventes volátiles, con lo que se evita un secado no deseado en la tela en el proceso de impresión así como la posterior dilución con disolvente y de este modo se acorta el tiempo de procesamiento. De este modo pueden imprimirse detalles más finos y con ello conseguirse una mayor calidad de impresión. En el posterior paso de procesamiento de la retroinyección puede evitarse además un destañado perjudicial o empeoramientos de la imagen de impresión.

El objetivo se consigue conforme a la invención mediante un material laminado que comprende

a) un sustrato constituido por al menos un plástico termoplástico, preferiblemente una lámina de al menos un plástico termoplástico,

b) una capa de tinta y/o capa de laca mono- o multicapa de una tinta de imprenta o una laca de imprenta que contiene

- como aglutinante al menos un policarbonato aromático no endurecible por radiación basado en un dihidroxidifenilcicloalcano disubstituido geminalmente, y
- como disolvente al menos un monómero endurecible por radiación que está seleccionado del grupo de acrilatos, metacrilatos, éteres de vinilo y compuestos nitrogenados con un doble enlace etilénico.

caracterizado porque el aglutinante está disuelto en el disolvente y el disolvente después del endurecimiento está integrado en forma químicamente reticulada en la tinta de imprenta o la laca de imprenta. Variantes ventajosas de la invención están descritas en las reivindicaciones subordinadas.

De modo ventajoso conforme a la invención se observó en primer lugar sorprendentemente que distintos monómeros

endurecibles por radiación pueden en suma llevar a una disolución estable la resina de policarbonato termoplástica y son adecuados entonces para la formación de película con la misma mediante endurecimiento por UV. Esto se utiliza entonces ventajosamente para que la tinta de imprenta y/o la laca de imprenta resultante no se seque en la tela en un procedimiento de serigrafía, además no es necesario ninguna dilución posterior inconveniente y/o limpieza de la tela tras el secado o despliegue técnico similar. Típicamente el endurecimiento se realiza preferiblemente bajo radiación UV, endurecimiento con LED o dado el caso con radiación de haz de electrones, conduciendo típicamente tiempos de endurecimiento de claramente por debajo de 1 s a un endurecimiento muy rápido de la tinta de imprenta y/o la laca de imprenta líquida. Tras el endurecimiento la impresión puede procesarse ulteriormente directamente sin calentamiento adicional mediante p.ej. un canal de secado. De este modo el tiempo de procesamiento para la impresión llevada a cabo así se acorta claramente y la productividad aumenta. Es ventajoso además que evitando cualquier destañado o similar en combinación con mejor adherencia al sustrato de la lámina pueden imprimirse detalles finos y de este modo son accesibles con el procedimiento de serigrafía potencialmente otros campos de aplicación.

En el marco de la invención debe entenderse a este respecto la expresión “endurecible por UV” o “endurecible por radiación” también como “reticulable”, lo que significa que mediante polimerización de cadenas por radicales se produce un endurecimiento de la película de tinta. La diferencia entre el disolvente utilizado habitualmente hasta ahora en el estado de la técnica y el monómero endurecible utilizado conforme a la invención, que se utiliza como medio disolvente para la resina de policarbonato, radica en que conforme al entendimiento habitual el disolvente en el secado de la tinta se emite al aire, por el contrario los monómeros endurecibles se integran o permanecen en la película de tinta. De este modo se evita la carga del medio ambiente con VOC (Volatile Organic Compounds, compuestos orgánicos volátiles) que puede producirse en la eliminación del disolvente en el secado de un sistema basado en disolvente. Al mismo tiempo la claramente más compacta instalación de endurecimiento por UV necesita menos espacio en la sala de impresión. Otra ventaja del endurecimiento por UV radica en el menor consumo de energía en comparación con un canal de secado que se utiliza para el secado del sistema basado en disolvente.

La expresión “no endurecible por radiación” significa en este contexto en especial también la no presencia de un doble enlace reactivo.

Las tintas de imprenta que endurecen por radiación pueden contener además de los aglutinantes contenidos conforme a la invención, como todas las tintas de imprenta y/o lacas de imprenta, muchos componentes distintos y naturalmente deben adaptarse a la correspondiente aplicación y al sustrato impreso. Entre los otros componentes se cuentan p.ej. pigmentos, cargas y coadyuvantes, que en la mayoría de los casos se utilizan en cantidades muy pequeñas pero que frecuentemente son adecuadas para un procesamiento sin problemas.

A este respecto, la resina de policarbonato termoplástica no endurecible por UV junto con el monómero típicamente no volátil (o a lo sumo poco volátil) procura ventajosamente que la tinta se fije sólidamente a un sustrato (p.ej. una lámina de plástico) y así la impresión acabada resiste adecuadamente las solicitudes por abrasión, calor y curvatura mecánica así como las condiciones como las que se producen habitualmente en la retroinyección de la lámina impresa. Debido a la no volatilidad de los distintos componentes de la tinta de imprenta tampoco es preciso durante un procesamiento ninguna dilución posterior o similar como paso de proceso adicional, lo que es necesario por ejemplo con disolventes exentos de halógenos del estado de la técnica.

Es ventajoso además que los policarbonatos utilizados conforme a la invención son altamente resistentes al calor así como muy flexibles, de modo que estos son idealmente adecuados para procesos de fundición inyectada o similares.

Para la realización práctica de la invención son adecuados especialmente los policarbonatos conocidos del documento EP 0 688 839 B1 mencionado de la firma Bayer Material Science AG, que sin embargo, a diferencia del estado de la técnica conocido, están presentes en el marco de la presente invención disueltos en un monómero endurecible por UV o endurecible por radiación o en una mezcla de monómeros endurecibles.

La capa de tinta puede ser mono o multicapa. En el caso de una capa de tinta multicapa pueden aplicarse unas sobre otras varias capas de tinta iguales o distintas. Puede ser preferido que la capa de tinta sea multicapa.

Además es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción del material laminado conforme a la invención caracterizado porque un sustrato, en especial una lámina de un plástico termoplástico, se recubre por impresión, en especial por serigrafía, con una capa de tinta y/o una capa de laca y a continuación se endurece mediante endurecimiento por radiación.

En formas de realización preferidas del procedimiento conforme a la invención puede además conformarse el sustrato antes del recubrimiento con la capa de tinta y/o la capa de laca o el material laminado después del recubrimiento del sustrato con la capa de tinta y/o la capa de laca. En el caso de la conformación del material laminado después del recubrimiento del sustrato con la capa de tinta y/o la capa de laca el material laminado no muestra tras la conformación sorprendentemente ninguna formación de fisuras en la capa de tinta ni ninguna

adherencia a la herramienta de conformación.

Preferiblemente el material laminado conforme a la invención presenta un espesor total del sustrato y de la capa de tinta o de laca de 0,05 a 4 mm, con especial preferencia de 0,1 mm a 2 mm, con muy especial preferencia de 0,2 a 2 mm. Conforme a la invención son sin embargo también posibles materiales laminados con espesores de capa totales de hasta 20 mm, preferiblemente de hasta 19 mm.

Una realización preferida conforme a la invención consiste en la producción de un material laminado –a continuación denominado pieza de moldeo– procesando con el sustrato impreso con la tinta de imprenta conforme a la invención (material laminado conforme a la invención) sobre la cara de impresión por relleno trasero, por ejemplo por retroinyección, con un plástico (termoplástico) obteniendo la pieza de moldeo. De este modo puede producirse del modo anteriormente indicado un objeto impreso óptimamente protegido contra la abrasión en el que además está optimizada la imagen inscrita

Es por lo tanto además objeto de la presente invención una pieza de moldeo rellena por detrás caracterizada porque un material laminado está relleno por detrás sobre la cara impresa con la capa de tinta o la capa de laca una o varias veces con al menos un plástico termoplástico, presentando el plástico utilizado para el relleno por detrás una temperatura de 200°C o más.

El material laminado conforme a la invención puede a este respecto rellenarse por detrás con una o varias capas de al menos un plástico termoplástico.

Para revelación adicional a modo de ejemplo de una pieza de moldeo semejante u objeto realizado con ella se publica la referencia al modo de proceder principal conforme al documento EP 0 691 201 B1, en especial en lo relativo a la estructura de capas, el sustrato utilizado así como el otro plástico termoplástico, sin estar limitado por ello.

Así, están descritas por ejemplo estructuras de piezas de moldeo conforme a la invención de ejemplo en el documento EP 0 691 201 B1 -sin estar limitadas por ello- y pueden contener

1. una lámina de plástico termoplástico preferiblemente de 0,02 mm a 0,08 mm de espesor de una o varias capas,
2. una capa de tinta de una o varias capas, preferiblemente con un espesor de 3 a 50 mm,
3. dado el caso al menos una capa de poliuretano no adhesiva a temperatura ambiente y
4. una capa de plástico termoplástico rellena por detrás, preferiblemente de un espesor de 0,1 mm a 19 mm, que a su vez está compuesta por una o varias capas de plástico.

A este respecto la capa de plástico termoplástico (4) puede aplicarse por relleno trasero de las capas 1 + 2 ó 1 + 2 + 3 por procedimientos conocidos (cf. DE-OS 27 55 088).

Tales piezas de moldeo constituidas por las capas 1 + 2 + 4 y dado el caso 3 pueden obtenerse por ejemplo recubriendo láminas de plásticos termoplásticos con al menos una capa de tinta y dado el caso con al menos una capa de poliuretano por serigrafía, a continuación o antes de la aplicación de la capa de poliuretano conformándola y finalmente rellenándola por detrás con una capa de plástico termoplástico de modo conocido. Las láminas compuestas con adhesión de poliuretano son básicamente conocidas (documentos DE-OS 25 17 032 y DE-AS 30 10 43). También el relleno trasero de láminas de plástico termoplásticas con plásticos termoplásticos por retroinyección es igualmente conocido (documento DE-OS 27 55 088), igualmente la retroinyección de láminas termoplásticas con una capa intermedia de tinta (documento DE-OS 35 28 812).

Sustratos y plásticos termoplásticos adecuados para tales piezas de moldeo son conocidas para el técnico en la materia por el documento EP 0 691 201 B1.

La ventaja esencial de la presente invención radica en que mediante la tinta de imprenta que se utiliza para que se disuelva el policarbonato en monómeros endurecibles por UV, se posibilita un fácil endurecimiento por radiación, preferiblemente endurecimiento por UV, de la tinta, una mejor adherencia de la tinta al sustrato a imprimir, una conformabilidad de este sustrato recubierto sin dañar la capa de tinta así como puede conseguirse un relleno trasero de un sustrato recubierto semejante con plásticos termoplásticos sin desteñido o destrucción de la capa de tinta.

La temperatura de transición vítrea de la tinta, en especial la temperatura de transición vítrea del policarbonato utilizado como aglutinante en la tinta, puede encontrarse tanto por debajo como también por encima de la

temperatura de transición vítrea del sustrato. Pero puede ser ventajoso que la temperatura de transición vítrea del policarbonato utilizado como aglutinante se encuentre por encima de la temperatura de transición vítrea del sustrato. La temperatura de transición vítrea se determina conforme a la norma ISO 11357.

5 La pieza de moldeo rellena por detrás se produce conforme a la invención rellena por detrás el material laminado conforme a la invención sobre la cara impresa con la tinta de imprenta o la laca de imprenta una o varias veces a una temperatura de 200°C o mayor con al menos un plástico termoplástico.

10 El relleno trasero puede realizarse a este respecto por ejemplo mediante retroinyección, retroimpresión o retroespumado, preferiblemente mediante retroinyección. Tales procedimientos para el relleno trasero son conocidos básicamente para el técnico en la materia y están descritos en la literatura (cf. p.ej. DE-OS 27 55 088 o en las Informaciones de Técnicas de Aplicación ATI 7010 y ATI 7007 de la firma Bayer MaterialScience AG (antes Bayer AG) que son públicamente accesibles y se dieron a conocer por ejemplo en la revista "Kunststoffe", edición 9/99).

En una forma de realización muy especialmente preferida el material laminado conforme a la invención se recubre sobre la cara impresa con la tinta de imprenta o la laca de imprenta con una capa de poliuretano mediante impresión, en especial serigrafía, y a continuación se rellena por detrás con al menos un plástico termoplástico.

15 Otras ventajas, características y particularidades de la presente invención resultan de la siguiente descripción, incluidas las fórmulas estructurales, formulaciones, modos de proceder así como parámetros dados a conocer en ella. Estos son válidos en el marco de la presente invención en combinaciones discrecionales como se da a conocer perteneciendo a la invención. Para evitar repeticiones las características dadas a conocer referentes a materiales también valdrán y serán reivindicables también como referentes a procedimientos. Igualmente características dadas a conocer referentes a procedimientos también valdrán y serán reivindicables como referentes a materiales.

20 En el procedimiento de impresión puede tratarse de por ejemplo de un procedimiento de serigrafía, serigrafía rotativa, impresión con tampón, impresión offset, impresión flexográfica, huecogrado o impresión por chorro de tinta.

25 El endurecimiento de la tinta se lleva a cabo preferiblemente con luz UV en un intervalo de longitud de onda de 200 a 450 nm, que es suficiente para conseguir un endurecimiento total de la tinta de imprenta. Como alternativa también puede endurecerse la tinta o la laca sin el uso de fotoiniciadores con haces de electrones. Así, en lo que sigue, en caso de que se utilice la expresión "endurecible por UV" puede leerse como alternativa el endurecimiento mediante otra radiación. p.ej. haces de electrones. Además pueden utilizarse para el secado de la tinta endurecible por UV unidades de LED que irradian luz aproximadamente monocromática en la región de la luz UV o próxima a la luz UV.

30 Puede imprimirse la paleta de tonos de color completa. Si se imprime con serigrafía preferiblemente se utiliza un tela de serigrafía de 100-40 a 180-27, preferiblemente de 140-34 o 150-31, que da por resultado un espesor de capa de tinta de 5-12 µm. El endurecimiento se realiza según el objetivo de impresión y la máquina de impresión con lámparas de mercurio o dopadas de media presión comerciales de 80-400 W/cm, preferiblemente 120 a 200 W/cm, que esencialmente están enfocadas. El tiempo de iluminación está asociado a la velocidad de impresión, pues el dispositivo de impresión y el de iluminación están acoplados. En la impresión de las láminas una velocidad de impresión habitual es 1-50 impresiones/min.

40 Son necesarios aglutinantes (p.ej. para la decoración resistente a la abrasión de piezas de fundición inyectada mediante retroinyección de láminas) que no se fundan a las altas temperaturas de la fundición inyectada a la vez que se adhieran firmemente al sustrato y sean flexibles. Estos requisitos los cumplen policarbonatos con alta termoestabilidad dimensional especiales.

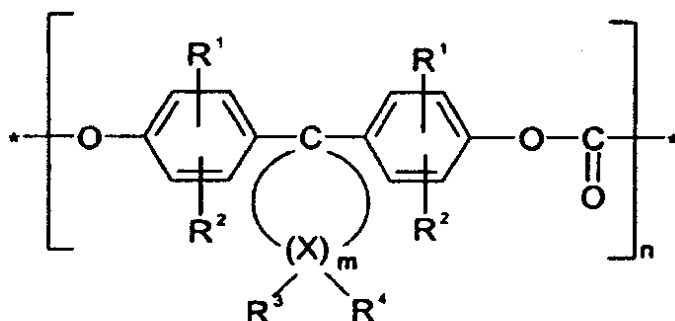
Se utilizan por consiguiente preferiblemente tintas o lacas de imprenta con alta termoestabilidad dimensional flexibles que contienen

A) como aglutinante al menos un policarbonato aromático no endurecible por radiación basado en un dihidroxidifenilcicloalcano disubstituido geminalmente, y

45 B) como disolvente al menos un monómero endurecible por radiación que está seleccionado del grupo de acrilatos, metacrilatos, éteres de vinilo y compuestos nitrogenados con un doble enlace etilénico.

caracterizadas porque el aglutinante está disuelto en el disolvente y el disolvente después del endurecimiento está integrado en forma químicamente reticulada en la tinta de imprenta o la laca de imprenta.

50 Son policarbonatos adecuados preferiblemente policarbonatos aromáticos de alto peso molecular termoplásticos con  $M_w$  (media ponderada del peso molecular) de al menos 10.000, preferiblemente de 20.000 a 300.000, que contienen unidades estructurales carbonato bifuncionales de fórmula (I)



(I)

en la que significan

$R^1$  y  $R^2$  independientemente entre sí hidrógeno, halógeno, preferiblemente cloro o bromo, alquilo  $C_1-C_8$ , cicloalquilo  $C_5-C_6$ , arilo  $C_6-C_{10}$ , preferiblemente fenilo, y aralquilo  $C_7-C_{12}$ , preferiblemente fenil- alquilo  $C_1-C_4$ , en especial bencilo,

$m$  un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5,

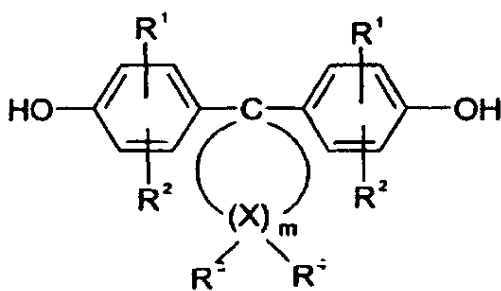
$R^3$  y  $R^4$  para cada X, seleccionable individualmente, independientemente entre sí hidrógeno o alquilo  $C_1-C_6$  y

X carbono, y

$n$  significa un número entero de 30 o mayor, con especial preferencia un número entero de 50 a 900, con muy especial preferencia un número entero de 60 a 250,

con la condición de que en al menos un átomo X  $R^3$  y  $R^4$  signifiquen simultáneamente alquilo.

Son productos de partida para los policarbonatos dihidroxidifenilcicloalcanos de fórmula (Ia)



(Ia)

en la que

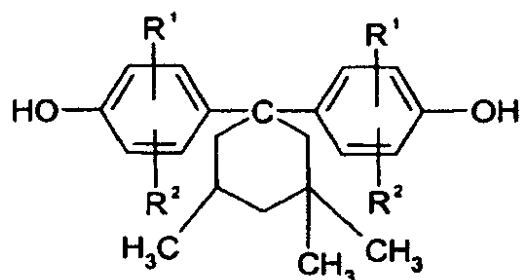
X,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $m$  y  $n$  tienen el significado indicado para la fórmula (I).

Preferiblemente en uno a dos átomos X, en especial solo en un átomo X,  $R^3$  y  $R^4$  son simultáneamente alquilo.

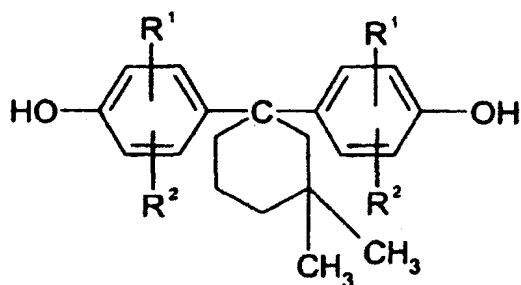
Más preferiblemente resto alquilo es metilo; los átomos X en posición alfa al átomo de C sustituido con difenilo (C-1) preferiblemente no están sustituidos con dialquilo, por el contrario en la posición beta a C1 es preferida la disustitución con alquilo.

Son preferidos dihidroxidifenilcicloalcanos con 5 y 6 átomos de anillo en el resto cicloalifático ( $m = 4$  ó  $5$  en la

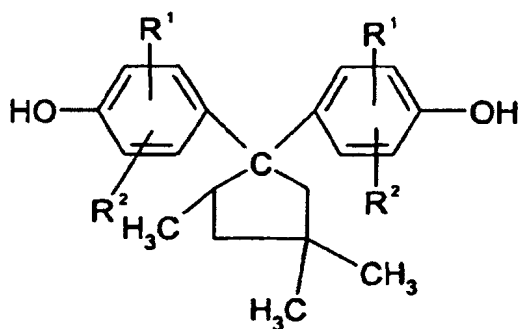
fórmula (Ia)), por ejemplo los difenoles de fórmulas (Ib) a (Id),



(Ib)



(Ic)

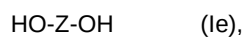


(Id)

siendo especialmente preferido el 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (fórmula (Ib) con  $R^1$  y  $R^2$  iguales a H). Los policarbonatos pueden prepararse conforme a la solicitud de patente alemana nº P 3 832 396.6 o el documento EP-A 0 359 953 a partir de difenoles de fórmula (Ia).

Pueden utilizarse tanto un difenol de fórmula (Ia) con formación de homopolicarbonatos como también varios difenoles de fórmula (Ia) con formación de copolicarbonatos.

Además pueden utilizarse los difenoles de fórmula (Ia) también en mezcla con otros difenoles, por ejemplo con los de fórmula (Ie)



para la preparación de policarbonatos aromáticos de alto peso molecular termoplásticos.

Son otros difenoles de fórmula (Ie) adecuados aquellos en los que Z es un resto aromático con 6 a 30 átomos de C que puede contener uno o varios núcleos aromáticos, puede estar substituido y puede contener restos alifáticos u otros restos cicloalifáticos como los de la fórmula (Ia) o heteroátomos como miembros de puente.

5 Son ejemplos de los difenoles de fórmula (Ie): hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenilos, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, alfa,alfa'-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados en el núcleo y halogenados en el núcleo.

10 Estos y otros difenoles adecuados están descritos p.ej. en los documentos US-A 3 028 365, 2 999 835, 3 148 172, 3 275 601, 2 991 273, 3 271 367, 3 062 781, 2 970 131 y 2 999 846, en los documentos DE-A 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 956, en el documento FR-A 561 518 y en la monografía "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964".

15 Otros difenoles preferidos son por ejemplo: 4,4'-dihidroxifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, alfa,alfa-bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, alfa,alfa-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano y 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

20 Son difenoles de fórmula (I) especialmente preferidos por ejemplo 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano.

En especial es preferido el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano. Los otros difenoles pueden utilizarse tanto solos como también en mezcla.

25 La relación molar de difenoles de fórmula (Ia) a los otros difenoles de fórmula (Ie) que dado el caso se couitilicen debe encontrarse entre 100% en moles de (Ia) a 0% en moles de (Ie) y 2% en moles de (Ia) a 98% en moles de (Ie), preferiblemente entre 100% en moles de (Ia) a 0% en moles de (Ie) y 10% en moles de (Ia) a 90% en moles de (Ie) y en especial entre 100% en moles de (Ia) a 0% en moles de (Ie) y 30% en moles de (Ia) a 70% en moles de (Ie).

30 Los policarbonatos de alto peso molecular de los difenoles de fórmula (Ia), dado el caso en combinación con otros difenoles, pueden prepararse conforme a los procedimientos de preparación de policarbonatos conocidos. A este respecto los distintos difenoles pueden estar enlazados entre sí tanto estadísticamente como también por bloques.

35 Los policarbonatos conforme a la invención pueden ramificarse de modo conocido de por sí. Si se desea la ramificación puede conseguirse de modo conocido por condensación de pequeñas cantidades, preferiblemente cantidades entre 0,05 y 2,0% en moles (referidas a difenoles utilizados), a compuestos tri- o más que trifuncionales, en especial aquellos con tres o más grupos hidroxilo fenólicos. Son ramificadores adecuados con tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos.

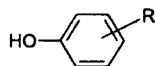
40 Floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepteno-2, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, 2,6-bis-(2-hidroxi-5-metil-bencil)-4-metilbenceno, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, éster de hexa-[4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenilo] de ácido ortotereftálico, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, tetra-[4-(4-hidroxifenilisopropil)-fenoxi]-metano y 1,4-bis-[4',4"-dihidroxitrifenil]-metil]-benceno.

45 Algunos de los otros compuestos trifuncionales son ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimesínico, cloruro cianúrico y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

Como interruptor de cadena para la regulación del peso molecular de los policarbonatos conocida de por sí sirven compuestos monofuncionales en concentrados habituales. Son compuestos adecuados p.ej. fenol, terc-butilfenoles u otros fenoles alquil-substituidos. Para la regulación del peso molecular son adecuadas en especial pequeñas cantidades de fenoles de fórmula (If).

50





(If)

5 en la que

R representa un resto alquilo  $C_8$  y/o  $C_9$  ramificado.

Preferiblemente en el resto alquilo R la proporción de protones  $CH_3$  está entre 47 y 89% y la proporción de los protones  $CH$  y  $CH_2$  entre 53 y 115; igualmente R está preferiblemente en posición o y/o p al grupo OH, y con especial preferencia el límite superior de la proporción orto en el 20%. Los interruptores de cadena se utilizan en general en cantidades de 0,5 a 10, preferiblemente de 1,5 a 8% en moles, referidas a los difenoles utilizados.

10

Los policarbonatos pueden prepararse preferiblemente por el procedimiento de interfase (cf. H. Schnell "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, vol. IX, pág. 33 y sigs., Interscience Publ. 1964) de modo conocido de por sí.

15

A este respecto los difenoles de fórmula (Ia) se disuelven en fase alcalina acuosa. Para la preparación de copolicarbonatos con otros difenoles se utilizan mezclas de difenoles de fórmula (Ia) y los otros difenoles, por ejemplo los de fórmula (Ie). Para la regulación del peso molecular pueden añadirse interruptores de cadena, p.ej. de fórmula (If). Entonces se hace reaccionar en presencia de una fase orgánica inerte, preferiblemente disolvente del policarbonato, con fosgeno conforme al método de la condensación en interfase. La temperatura de reacción se encuentra entre  $0^{\circ}C$  y  $40^{\circ}C$ .

20

Los ramificadores dado el caso coultizados (preferiblemente de 0,05 a 2,0% en moles) pueden o bien disponerse con los difenoles en la fase alcalina acuosa o bien añadirse disueltos en el disolvente orgánico antes de la fosgenación. Además de los difenoles de fórmula (Ia) y dado el caso otros difenoles (Ie) pueden coultizarse también sus ésteres de ácido mono y/o biscalorocarbónico, añadiéndose estos disueltos en disolventes orgánicos. La cantidad de interruptores de cadena así como de ramificadores se rige entonces por la cantidad molar de restos difenolato conforme a la fórmula (Ia) y dado el caso a la fórmula (Ie); en el caso de la coultización de ésteres de ácido clorocarbónico la cantidad de fosgeno puede reducirse de modo conocido correspondientemente.

25

Son disolventes orgánicos adecuados para los interruptores de cadena así como dado el caso para los ramificadores y los ésteres de ácido clorocarbónico por ejemplo cloruro de metileno, clorobenceno, en especial mezclas de cloruro de metileno y clorobenceno. Dado el caso los interruptores de cadena y ramificadores utilizados pueden disolverse en el mismo disolvente.

30

Como fase orgánica para la policondensación en interfase sirve por ejemplo cloruro de metileno, clorobenceno así como mezclas de cloruro de metileno y clorobenceno.

35

Como fase alcalina acuosa sirve por ejemplo solución de NaOH. La preparación de los policarbonatos conforme al procedimiento de interfase puede catalizarse de modo habitual con catalizadores como aminas terciarias, en especial aminas terciarias alifáticas como tributilamina o trietilamina; los catalizadores pueden utilizarse en cantidades de 0,05 a 10% en moles, referidas a los moles de difenoles utilizados. Los catalizadores pueden añadirse antes del inicio de la fosgenación o durante o también después de la fosgenación.

40

Los policarbonatos pueden prepararse conforme al procedimiento conocido de fase homogénea, el llamado "procedimiento de la piridina" así como conforme al procedimiento conocido de transesterificación en estado fundido usando por ejemplo carbonato de difenilo en lugar de fosgeno.

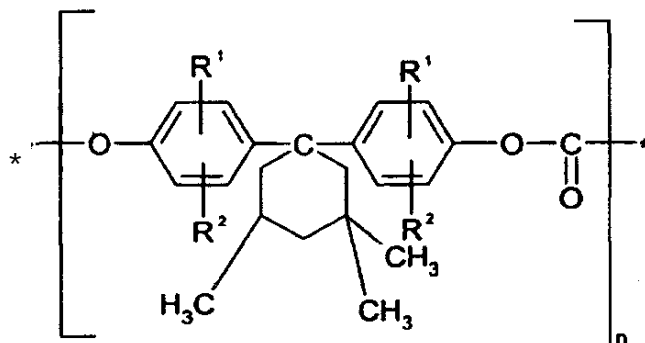
45

Los policarbonatos tienen preferiblemente un peso molecular  $M_w$  (medio ponderado, determinado por cromatografía en gel tras calibrado previo) de al menos 10.000, con especial preferencia de 20.000 a 300.000 y en especial de 20.000 a 80.000. Estos pueden ser lineales o ramificados, son homopolicarbonatos o copolicarbonatos basados en los difenoles de la fórmula (Ia).

Mediante la incorporación de los difenoles de la fórmula (Ia) se han formado nuevos policarbonatos con elevada termoestabilidad dimensional que además también tienen un buen cuadro de propiedades. Esto es válido en especial para los policarbonatos basados en los difenoles de la fórmula (Ia) en los que m es 4 ó 5 y muy especialmente para los policarbonatos basados en los difenoles (Ib) en los que  $R^1$  y  $R^2$  independientemente entre sí tienen el significado

indicado para la fórmula (Ia) y con especial preferencia son hidrógeno.

Los policarbonatos especialmente preferidos son pues aquellos en cuyas unidades estructurales de la fórmula (Ia)  $m = 4$  ó  $5$ , muy especialmente aquellos de unidades de la fórmula (Ig)



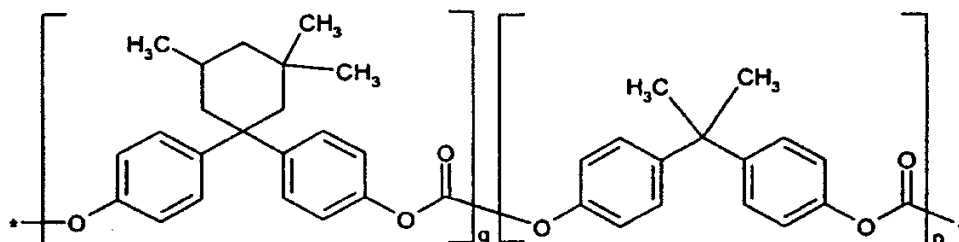
(Ig)

en la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $n$  tienen el significado indicado para la fórmula (I), con especial preferencia son sin embargo hidrógeno.

Estos policarbonatos basados en los difenoles de la fórmula (Ib) en los que en especial  $R^1$  y  $R^2$  son hidrógeno poseen además de la elevada termoestabilidad dimensional una buena estabilidad frente a UV y un buen comportamiento de fluencia en estado fundido, lo que no era de esperar, y muestran muy buena solubilidad en los monómeros más adelante indicados.

Mediante la composición discrecional con otros difenoles, en especial con los de la fórmula (Ie), pueden además variarse las propiedades del policarbonato de modo adecuado. En tales copolicarbonatos los difenoles de la fórmula (Ia) están contenidos en los policarbonatos en cantidades de 100% en moles a 2% en moles, preferiblemente en cantidades de 100% en moles a 10% en moles y en especial en cantidades de 100% en moles a 30% en moles, referidas a la cantidad total de 100% en moles de unidades de difenol.

Son policarbonatos especialmente preferidos copolicarbonatos de la fórmula (I-h) en los que los comonómeros pueden estar dispuestos en el copolímero alternados, a modo de bloques o al azar,  $p + q = n$  y la relación de  $q$  y  $p$  entre sí se comporta como los datos de % en moles para las fórmulas (Ie) y (Ia) del párrafo anterior lo reflejan.



(I-h)

Para la preparación de la tinta de imprenta o de la laca de imprenta para el recubrimiento del sustrato con la capa de tinta o laca se disuelve el copolicarbonato utilizado en uno o varios monómeros endurecibles por UV que son reticulables, p.ej. en virtud de grupos acrilato o grupos etilénicamente insaturados adecuados para la polimerización. Preferiblemente en el caso de estos monómeros se trata de acrilatos monofuncionales. Sin embargo pueden utilizarse también acrilatos o metacrilatos di-, tri- o polifuncionales.

Estos monómeros endurecibles por UV o endurecibles por radiación sirven para la disolución del policarbonato se

basan sin embargo, en comparación con los disolventes como los que se utilizan p.ej. en el documento EP 0 688 839 B1 y conocen, en otro principio. Los disolventes en el sentido habitual, como los que se utilizan p.ej. en el documento EP 0 688 839 B1, sirven exclusivamente para disolver el policarbonato. Mediante el subsiguiente secado de la tinta los disolventes deben evaporarse lo más completamente posible, es decir hasta aproximadamente el 100%, y no tienen por consiguiente ninguna propiedad formadora de película. En la presente invención se utilizan sin embargo monómeros reticulables que deben disolver también el policarbonato pero que en el mejor de los casos permanecen hasta el 100% en la tinta, de modo que pueden influir decisivamente sobre las propiedades de la tinta endurecida y sobre las propiedades de la película. La volatilidad de los monómeros endurecibles por radiación debe estar preferiblemente por debajo del 5%, muy preferiblemente por debajo del 1%.

A modo de ejemplo, sin estar limitados a ellos, pueden utilizarse como monómeros reticulables (met)acrilato de isobornilo (IBO(M)A), (met)acrilato de 2-feniletilo (PE(M)A), acrilatos de 2-feniletoxi etoxilados, mono(met)acrilatos de polietilenglicol metoxilados, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo alcoxilado, acrilato de laurilo alcoxilado, acrilato de fenilo alcoxilado, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isodecilo, acrilato de isooctilo, acrilato de octilo, (met)acrilato de tridecilo, acrilato de caprolactona, (met)acrilato de nonilfenol etoxilado o alcoxilado, acrilato de trimetilolpropanoformal cíclico, metacrilato de glicidilo, monometacrilato de propilenglicol, acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo (EOEOEA), metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de alilo propoxilado, metacrilatos de hidroxietilo etoxilados, metacrilato de etoxitriglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol (HDD(M)A), diacrilatos de hexanodiol alcoxilados, di(met)acrilatos de ciclohexanodimetanol alcoxilados, (met)acrilato de 1,3-butilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de dietilenglicol, diacrilato de polietilenglicol(200), di(met)acrilato de polietilenglicol(400), di(met)acrilato de polietilenglicol(600), di(met)acrilatos de bisfenol A etoxilados, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA), di(met)acrilato de neopentilglicol alcoxilado, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, triacrilato de glicerilo propoxilado (GPTA), hexaacrilato de dipentaeritritol (DPHA), diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), pentaacrilato de dipentaeritritol (DiPEPA), triacrilato de pentaeritritol (PETLA), tetraacrilato de pentaeritritol (etoxilado), tetraacrilato de ditrimetilpropano, triacrilato de trimetilpropano (TMPEOTA), diacrilato de triclododecanodimetanol (TCDDMDA), pentaacrilato de dipentaeritritol, uretanoacrilatos monofuncionales de bajo peso molecular, epoxiacrilatos de bajo peso molecular, metacrilato de hidroxipropilo (HPMA).

Son muy especialmente preferidos de la enumeración precedente (met)acrilato de 2-feniletilo (PE(M)A), acrilatos de 2-feniletoxi etoxilados, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo (EOEOEA), metacrilato de metilo (MMA), diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA).

Además pueden utilizarse distintos viniléteres como monómeros reticulables como p.ej., sin estar limitados a los mismos, dietilenglicoldiviniléter (DVE-2) o trietilenglicoldiviniléter (DVE-3).

Son ejemplos, sin estar limitados a los mismos, de compuestos con un enlace etilénicamente insaturado N-vinilpirrolidona (NVP), N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida (NVF) o acrilmorfolina (ACMO). Por motivos de salud conocidos debería renunciarse a este respecto lo más posible al uso de N-vinilpirrolidona (NVP).

En general se añaden al aglutinante para tintas o lacas de imprenta uno o varios monómeros endurecibles por UV o endurecibles por radiación adicionales. En el caso de estos monómeros endurecibles por UV, que se endurecen igualmente, puede tratarse de monómeros endurecibles por UV examinados anteriormente en el contexto de la disolución del copolicarbonato. La cantidad total de monómeros endurecibles por UV asciende en general a 1-99% en peso, preferiblemente a 25 a 85% en peso, en especial a 50 a 85% en peso.

El proceso de la reticulación de los monómeros se realiza por ejemplo mediante endurecimiento por UV, endurecimiento por LED o endurecimiento por haz de electrones. Estos son ya conocidos por la literatura y estado de la técnica en distintas otras aplicaciones, como por ejemplo en la impresión de medios de almacenamiento ópticos.

El proceso del endurecimiento por radiación puede combinarse mediante la presente invención con sus ventajas descritas con el proceso de la técnica "in-mould", en especial de la técnica de "insert-mould".

Preferiblemente a la tinta de imprenta o la laca de imprenta no se le añade ningún disolvente orgánico volátil. Sin embargo puede añadirse en casos excepcionales disolvente volátil para optimizar la tinta de imprenta o la laca de imprenta para aplicaciones especiales. También mediante la adición de aditivos pueden arrastrarse pequeñas cantidades de disolventes a la tinta, pues un gran número de los principios activos que se pueden obtener en el mercado se disuelven en disolventes o se diluyen con estos. En la tinta de imprenta o la laca de imprenta deben utilizarse como máximo 10%, preferiblemente como máximo 5%, de disolventes orgánicos volátiles. Sin embargo es especialmente preferido renunciar al uso de los disolventes orgánicos volátiles.

Además la tinta de imprenta o la laca de imprenta puede contener adicionalmente al policarbonato utilizado al menos otra resina.

Las resinas pueden seleccionarse de muchas clases de resinas. Son ejemplos, sin estar limitados a ellas: resinas epoxídicas, resinas de poliéster, resinas de celulosa, copolímeros de metacrilato de metilo (p.ej. Paraloid B-48N, Paraloid B60, Paraloid B-82 de Rohm & Hass Deutschland GmbH, In der Krön 4, D 60489 Frankfurt, Neocryl B-810 de Neoresins Lurgiallee 6-8, D-60439 Frankfurt/Main); metacrilato de etilo (p.ej. Paraloid B 72 de Rohm & Hass); copolímeros de metacrilato de butilo (p.ej. Degalan LP 65/12, Delagan LP 68/4 de Röhm GmbH & Co KG, Kirschenallee); resinas epoxídicas líquidas (p.ej. Polypox E 064 de UPCC AG, Schemmerbergerstr. 39, D-88487 Mietingen, Rütapox-Harz 0164 de Bakelite AG, Araldit GY 250 de Vantico); resinas de poliéster insaturadas (p.ej. Haftarz LTH de Degussa Chemiepark Mari, Paul-Baumann-Str. 1, 45764 Mari); resinas de poliéster saturadas (Dynapol L 912 de Degussa). Tales resinas adicionales pueden estar presentes por ejemplo en una cantidad de 0 a 50% en peso de peso seco, referida a la masa total de la tinta o de la laca, preferiblemente de 0 a 20% en peso, con especial preferencia de 0 a 5% en peso, para optimizar determinadas propiedades como p.ej. la adherencia. Sin embargo, debe advertirse en lo que respecta a la cantidad de adición de estas resinas pasivas o inertes adicionales que se diferencian químicamente del policarbonato utilizado como resina principal, que por regla general intensifican el peligro del desteñido de la tinta en el proceso de retroinyección.

Las tintas o lacas contienen preferiblemente al menos un fotoiniciador, habitualmente dos y acaso tres o más fotoiniciadores para la iniciación del endurecimiento (reticulación) de las superficies y el interior de la tinta con luz UV. Se prefieren fotoiniciadores con la tendencia menor posible a la migración y volatilidad para evitar fenómenos negativos como la deslaminación de la tinta del material inyectado. Además los fotoiniciadores deben mostrar una tendencia lo menor posible al amarilleo para que el color de la pieza no se modifique y/o falsee.

Pueden seleccionarse de los fotoiniciadores habituales utilizados en tintas y lacas de imprenta etc. que endurecen por UV. Por ejemplo, sin estar limitados a ellos, 1-hidroxyciclohexilacetofenona (Irgacure® 184 de Ciba Spezialitätenchemie AG, Klybeckstrasse 141, Postfach, CH-4002 Basilea), 2-metil-1-[4-(metiltiofenil)-2-morfolinopropan]-1-ona (Irgacure® 907 de Ciba), 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona (Irgacure® 2959 de Ciba),  $\alpha$ -dimetoxi- $\alpha$ -fenilacetofenona (Irgacure® 651 de Ciba), 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)butan-1-ona (Irgacure® 369 de Ciba), óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina (Irgacure® 819 de Ciba), 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona (Darocur® 1173 de Ciba), isopropiltioxantona (ITX de Lambson), 2-clorotioxantona (CTX de Lambson), benzofenona, óxido de 2,4,6-trimetilbencenodifenilfosfina (TPO de BASF), 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato de etilo (TPO-L de BASF) y formiato de metilbenzoílo (MDF de Lambson).

La cantidad de adición depende fuertemente de la elección del procedimiento de impresión y del tipo de los fotoiniciadores utilizados.

La cantidad total de fotoiniciadores asciende en general a 1 a 20% en peso, preferiblemente a 2 a 10% en peso, con especial preferencia a 3-7%, referida a la masa total de la tinta de imprenta o de la laca de imprenta.

Además pueden utilizarse también co-iniciadores como aminas (p.ej. MDEA de BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen) o acrilatos modificados con amina (p.ej. Ebecryl P115, Ebecryl 7100 de Surface Specialities UCB; Actilane 705, Actilane 755 de Akzo Nobel Resins bv., Verkaufsbüro Deutschland, Industriestr. 8. 46446 Emmerich; Laromer LR 8869 de BASF, Craynor503, Craynor 550 de Cray Valley; Photomer 4775F de Cognis) en cantidades de 0,5 a 20% en peso referidas a la masa total de la tinta de imprenta o de la laca de imprenta dependiendo del procedimiento de impresión y del tipo de los fotoiniciadores utilizados.

Preferiblemente se utilizan óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina (Irgacure® 819 de Ciba), 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona (Darocur® 1173 de Ciba) y óxido de 2,4,6-trimetilbencenodifenilfosfina (TPO de BASF).

También puede estar contenido en la tinta de imprenta o en la laca un espesante e igualmente ser elegido de materiales utilizados habitualmente para este fin en tintas de imprenta y/o lacas de imprenta. Para ello cuentan por ejemplo, sin estar limitados a ellos, ácido silícico pirógeno, silicatos laminares tratados posteriormente modificados estructuralmente con metacrilosilano y derivados de aceite de ricino así como soluciones de ureas modificadas o amidas de ácidos polihidroxicarboxílicos. La cantidad utilizada de espesante(s) se encuentra habitualmente en el intervalo de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 0,5 a 5% en peso y en especial de 1,5 a 3% en peso, referida a la masa total de la tinta de imprenta o de la laca de imprenta.

En general la tinta de imprenta o la laca contiene también un antiespumante y/o un agente de nivelación.

Los antiespumantes puede seleccionarse p.ej., sin estar limitados a ellos, de acrilatos modificados o copolímeros de acrilatos modificados, pero también de compuestos que contienen silicona. Los agentes de nivelación comprenden por ejemplo poliácrlatos modificados y polisiloxanos.

En general, sin embargo dependiendo del procedimiento de impresión y del tipo del antiespumante y/o agente de nivelación utilizado, se utilizan en una cantidad de 0,1 a 2,5% en peso referida a la masa total de la tinta de imprenta o de la laca.

5 En el caso de los antiespumantes y agentes de nivelación se usan preferiblemente productos exentos de silicona para evitar una migración de estos compuestos y la consiguiente posible deslaminación del material inyectado de la tinta.

Como estabilizadores se utilizan, sin estar limitados a ellos, preferiblemente Genorad 16 de la firma Rahn y Fluorstab UV2 de la firma Kromachem, 10, Park Industrial Centre, Tolpits Lane, Watford, Hertfordshire WD1 8SP, UK.

10 La tinta de imprenta o la laca de imprenta puede comprender una o varias cargas. Estas cargas se utilizan para reducir el precio y para optimizar las propiedades de fluencia de la tinta de imprenta o de la laca de imprenta.

15 La naturaleza de las cargas no es especialmente crítica. Estas pueden seleccionarse de cargas utilizadas habitualmente en tintas de imprenta, como por ejemplo, sin estar limitadas a ellos, arcilla blanca, sulfato de bario (en forma precipitada como blanco fijo), carbonato de calcio, sulfuro de cinc, tierra silícea, talco, silicato de aluminio, hidróxido de aluminio y/o ácido silícico. La cantidad de carga utilizada se encuentra en general en el intervalo de 0 a 50% en peso, preferiblemente de 0 a 30% en peso, p.ej. 20% en peso, referida a la masa total de la tinta de imprenta o de la laca.

20 En el caso de los pigmentos que están contenidos preferiblemente en la tinta de imprenta puede tratarse de pigmentos discrecionales. Pueden utilizarse p.ej., sin estar limitados a ellos, dióxido de titanio, sulfuro de cinc, hollín de pigmento, amarillo de azodiarilo, amarillo de isoindol, naranja de diarilo, magenta de quinacridona, rojo de dicetopirrol, azul de ftalocianina de cobre, verde de ftalocianina de cobre, violeta de dioxazina y óxido de dicetometal.

25 Un listado bastante completo de otros pigmentos utilizables puede encontrarse en el Colour Index International, 4ª edición online, 2011, publicado por la Society of Dyers and Colourists en asociación con la American Association of Textile Chemists and Colorists.

30 Pueden utilizarse también pigmentos de efecto como, sin estar limitados a ellos, mica recubierta con óxidos metálicos y pigmentos metálicos. La cantidad de pigmento de color asciende habitualmente a 1 a 50% en peso, preferiblemente a 3 a 45% en peso, referida al peso de la tinta de imprenta, dependiendo del tipo del pigmento, del poder cubridor deseado y del procedimiento de impresión seleccionado. El pigmento blanco se utiliza habitualmente en una cantidad de 20 a 50% en peso, preferiblemente de 25 a 45% en peso. Los pigmentos de color se utilizan por regla general en una cantidad de 1 a 20% en peso, dependiendo del tipo y del tono de color así como del procedimiento de impresión utilizado.

La mica recubierta con óxido metálico y los pigmentos metálicos se utilizan por regla general en una cantidad de 1 a 20% en peso, dependiendo del tipo y del tono de color así como del procedimiento de impresión utilizado.

35 Todos los pigmentos utilizados deben ser muy estables a la temperatura y no descomponerse, sublimarse o modificar el tono de color por la temperatura que se genera en la retroinyección.

40 Para la mejora de las propiedades cromáticas pueden añadirse además ceras. Ceras adecuadas pueden adquirirse en el mercado. En especial se consideran las ceras citadas a continuación, indicándose a modo de ejemplo de las correspondientes ceras productos que pueden obtenerse en el mercado; la respectiva fuente de referencia se encuentra indicada entre paréntesis:

Ceras de polietileno:

Ceraflow 990 (Byk-Cera; Danzigweg 23; 7418 EN Deventer Holanda), Ceraflour 991 (Byk-Cera; Danzigweg 23; 7418 EN Deventer Holanda), Printwax ME 0825 (Deurex Micro-Technologies GmbH; Dr. Bergius Strasse 18/20; 06729 Tröglitz Alemania)

45 Ceras de polietileno modificadas:

Ceraflour 961 (Dyk-Cera; Danzigweg 23; 7418 EN Deventer Holanda), Everglide UV 961 25% (Krahn-Chemie GmbH; Grimm 10; 20457 Hamburgo Alemania)

Ceras de polietileno de alta densidad:

Ceraflour 950 (Byk-Cera; Danzigweg 23; 7418 EN Deventer Holanda)

Compuestos poliméricos de ácido silícico:

Deuteron MM 659 (Deuteron GmbH; in den Ellern 2; 28832 Achim Alemania)

Ceras de poliolefina micronizadas:

5 Micro Wax DM (Finma-Chemie GmbH, Theodor-Heuss Strasse 5; 61191 Rosbach Alemania), Micro Wax HTDM (Finma-Chemie GmbH, Theodor-Heuss Strasse 5; 61191 Rosbach Alemania)

Ceras de Fischer-Tropsch:

Ceraflour 940 (Byk-Cera; Danzigweg 23; 7418 EN Deventer Holanda)

Ceras de politetrafluoroetileno micronizadas:

10 Ceraflour 980 (Byk-Cera; Danzigweg 23; 7418 EN Deventer Holanda), Ultraglide UV 701 (Krahn-Chemie GmbH; Grimm 10; 20457 Hamburgo Alemania), Shamrock ST-3 (Shamrock; Heesterveldweg 21; 3700 Tongeren Bélgica)

Ceras de politetrafluoroetileno/polietileno micronizadas:

Ceraflour 968 (Byk-Cera; Danzigweg 23; 7418 EN Deventer Holanda), Ceraflour 996 (Byk-Cera; Danzigweg 23; 7418 EN Deventer Holanda)

Ceras de amida:

15 Ceraflour 994 (Byk-Cera; Danzigweg 23; 7418 EN Deventer Holanda), Deurex MA 7020 (Deurex Micro-Technologies GmbH; Dr. Bergius Strasse 18/20; 06729 Tröglitz Alemania)

Ceras de carnauba:

Ceraflour 4RC 1165 (Byk-Cera; Danzigweg 23; 7418 EN Deventer Holanda), Everglide UV 636 25% (Krahn-Chemie GmbH; Grimm 10; 20457 Hamburgo Alemania)

20 Ceras de montana:

Deurex MM 8120 (Deurex Micro-Technologies GmbH; Dr. Bergius Strasse 18/20; 06729 Tröglitz Alemania), Deurex MM 8200 (Deurex Micro-Technologies GmbH; Dr. Bergius Strasse 18/20; 06729 Tröglitz Alemania)

Ceras de éster con grupos reactivos con UV micronizadas:

Ceridust TP 5091 (Clariant GmbH; Am Unisyspark 1; 65843 Sulzbach Alemania)

25 Ceras de parafina:

Polyspers HP (Eastman Chemical Deutschland GmbH; Charlottenstrasse 61; 51149 Colonia Alemania)

Ceras de polipropieno:

Crayvallack WN-1135 (Lubrizol Coating Additives GmbH; Max Planck Strasse 6; 27721 Ritterhude Alemania)

Ceras de poliolefina micronizadas por pulverización:

30 Printwax MXF 9510 D (Deurex Micro-Technologies GmbH; Dr. Bergius Strasse 18/20; 06729 Tröglitz Alemania), Printwax MX. 9815 D (Deurex Micro-Technologies GmbH; Dr. Bergius Strasse 18/20; 06729 Tröglitz Alemania),

Preferiblemente la concentración de la cera asciende a 0% en peso a 10% en peso, más preferiblemente a 0% en peso a 3,0% en peso y con especial preferencia a 0-2% en peso, referida al peso de la tinta de imprenta o de la laca de imprenta.

35 A la tinta de imprenta o a la laca de imprenta se le puede añadir antes de la impresión un adhesivo en una cantidad de 0,01 a 20% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso, referida al peso de la tinta o de la laca para la impresión. A este respecto puede tratarse de adhesivos de isocianato, p.ej. de poliisocianatos alifáticos, como hexametildiisocianato (HDI), trimetilhexanodiisocianato (TMHDI), poliisocianatos cicloalifáticos como isofocondiisocianato (IPDI), xililendiisocianato hidrogenado (HXDI) o diisocianatodihexilmetano (HMDI), así como poliisocianatos aromáticos, como toluilendiisocianato (TDI), xililendiisocianato (XDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI) o diisocianatodifenilmetano (MDI). Son productos que pueden obtenerse comercialmente p.ej. Desmodur E 41 o Desmodur N 75 (Bayer). También pueden utilizarse poliimidaz, como

40

polietilenimidas, policarbodiimidas. Otros adhesivos son adhesivos de silano, como alquilsilanos, vinilsilanos, metacriloxisilanos, epoxisilanos, aminosilanos, ureasilanos, clorosilanos e isocianatosilanos así como aminosilanos, como por ejemplo *gamma*-aminopropiltrimetoxisilano, *gamma*-aminopropiltrimetoxisilano, N-beta-(aminoetil)-*gamma*-aminopropiltrimetoxisilano, bis(*gamma*-trimetoxisililpropil)-amina, N-fenil-*gamma*-aminopropiltrimetoxisilano y N-beta-(aminoetil)-*gamma*-aminopropilmetildimetoxisilano, e isocianatosilanos, como *gamma*-isocianatopropiltrimetoxisilano.

Son procedimientos de impresión preferidos serigrafía, serigrafía rotativa, impresión digital, impresión flexográfica, impresión tipográfica, impresión offset y huecograbado. Se utiliza con especial preferencia la serigrafía.

Son plásticos termoplásticos especialmente adecuados para los sustratos a recubrir con la tinta de imprenta o la laca de imprenta y/o el relleno trasero del material laminado conforme a la invención policarbonatos o copolicarbonatos basados en difenoles, poli- o copoliacrilatos y poli- o copolimetacrilatos como por ejemplo y preferiblemente poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli- o copolímeros con estireno como por ejemplo y preferiblemente poliestireno (PS) o poliestirenoacrilonitrilo (SAN) o acrilonitrilo-butadieno-poliestireno (ABS), poliuretanos termoplásticos, así como poliolefinas, como por ejemplo y preferiblemente tipos de polipropileno o poliolefinas basadas en olefinas cíclicas (p.ej. TOPAS<sup>®</sup>, Hoechst), poli- o copolicondensados del ácido tereftálico, como por ejemplo y preferiblemente poli o copoli(tereftalato de etileno) (PET o CoPET), PET modificado con glicol (PETG), poli o copoli(tereftalato de ciclohexanodimetileno) (PCTG) o poli o copoli(tereftalato de butileno) (PBT o CoPBT), poli- o copolicondensados del ácido naftalenodicarboxílico, como por ejemplo y preferiblemente poli(naftalato de etilenglicol) (PEN), poli- o copolicondensado(s) de al menos un ácido cicloalquildicarboxílico, como por ejemplo y preferiblemente poli(ciclohexanodimetanol-ácido ciclohexanodicarboxílico (PCCD), polisulfonas (PSU) o mezclas de los anteriormente indicados.

Son plásticos termoplásticos preferidos policarbonatos o copolicarbonatos o combinaciones que contienen al menos un policarbonato o copolicarbonato. Son especialmente preferidas combinaciones que contienen al menos un policarbonato o copolicarbonato y al menos un poli- o copolicondensado del ácido tereftálico, del ácido naftalenodicarboxílico o de un ácido cicloalquildicarboxílico, preferiblemente del ácido ciclohexanodicarboxílico. Son muy especialmente preferidos policarbonatos o copolicarbonatos, en especial con pesos moleculares medios  $M_w$  de 500 a 100.000, preferiblemente de 10.000 a 80.000, con especial preferencia de 15.000 a 40.000 o sus combinaciones con al menos un poli- o copolicondensado del ácido tereftálico con pesos moleculares medios  $M_w$  de 10.000 a 200.000, preferiblemente de 26.000 a 120.000.

Son sustratos usuales constituidos por al menos un plástico termoplástico que se imprimen con la tinta de imprenta o la laca de imprenta entre otros policarbonato, poliéster pretratado, ABS, PMMA, combinaciones de policarbonato/poliéster, combinaciones de policarbonato/ABS, sin limitarse a los mismos.

Como sustratos adecuados se consideran por ejemplo sustratos de una o varias capas. Los sustratos de varias capas pueden contener varias capas de plástico y/o una capa de plástico y un recubrimiento de otros materiales. Como sustratos de varias capas adecuados se consideran por ejemplo láminas coextrudidas o laminados que contienen uno o varios de los plásticos termoplásticos anteriormente indicados así como láminas recubiertas que contienen uno o varios de los plásticos termoplásticos anteriormente indicados.

Se ofertan láminas adecuadas por ejemplo por parte de Bayer MaterialScience AG (Bayfol<sup>®</sup>, Makrolon<sup>®</sup>, Makrofol<sup>®</sup>, Bayblend<sup>®</sup>) y Autotype (Autoflex HiForm<sup>TM</sup>, Autoflex XtraForm<sup>TM</sup>). Preferiblemente como sustrato se utilizan láminas de policarbonato o combinaciones de policarbonato/poliéster.

En el caso de los materiales de fundición inyectada habituales que pueden utilizarse para la retroinyección de la tinta de imprenta o de la laca de imprenta que se aplicaron sobre la lámina, se trata en especial, pero no exclusivamente, de poliésteres, policarbonatos, combinaciones de policarbonato, poliestireno, ABS, combinaciones de ABS, poliamida, PVC y PMMA. El material preferido para la retroinyección es el policarbonato o distintas combinaciones de policarbonato.

Los siguientes Ejemplos sirven para la ilustración a modo de ejemplo de la invención y no deben interpretarse como limitación.

#### **Ejemplos de realización:**

##### **Preparación de policarbonatos adecuados como aglutinantes conforme a la invención**

Se prepararon policarbonatos de fórmula (I-h) a modo de ejemplo del modo siguiente:

#### **Policarbonato 1**

Se disuelven 205,7 g (0,90 mol) de bisfenol A (2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano), 30,7 g (0,10 mol) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 336,6 g (6 mol) de KOH y 2700 g de agua en una atmósfera de gas inerte con agitación. Entonces se añade una solución de 1,88 g de fenol en 2500 ml de cloruro de metileno. En la solución bien agitada se introdujeron a pH 13 a 14 y 21 a 25°C 198 g (2 mol) de fosgeno. Después de esto se añade 1 ml de de etilpiridina y se agita todavía durante 45 min. La fase acuosa exenta de bisfenol se separa, la fase orgánica tras acidificación con ácido fosfórico se lava con agua hasta neutralidad y se libera del disolvente. El policarbonato mostró una viscosidad relativa en disolución de 1,255.

La temperatura de transición vítrea del polímero se determinó a 157°C (DSC).

#### **Policarbonato 2**

Como para el policarbonato 1 se hizo reaccionar una mezcla de 181,4 g (0,79 mol) de bisfenol A y 63,7 g (0,21 mol) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano para obtener el policarbonato.

El policarbonato mostró una viscosidad relativa en disolución de 1,263.

La temperatura de transición vítrea del polímero se determinó a 167°C (DSC).

#### **Policarbonato 3**

Como para el policarbonato 1 se hizo reaccionar una mezcla de 149,0 g (0,65 mol) de bisfenol A y 107,9 g (0,35 mol) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano para obtener el policarbonato.

El policarbonato mostró una viscosidad relativa en disolución de 1,263.

La temperatura de transición vítrea del polímero se determinó a 183°C (DSC).

#### **Policarbonato 4**

Como para el policarbonato 1 se hizo reaccionar una mezcla de 91,6 g (0,40 mol) de bisfenol A y 185,9 g (0,60 mol) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano para obtener el policarbonato.

El policarbonato mostró una viscosidad relativa en disolución de 1,251.

La temperatura de transición vítrea del polímero se determinó a 204°C (DSC).

#### **Policarbonato 5**

Como para el policarbonato 1 se hizo reaccionar una mezcla de 44,2 g (0,19 mol) de bisfenol A y 250,4 g (0,81 mol) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano para obtener el policarbonato. .

El policarbonato mostró una viscosidad relativa en disolución de 1,248.

La temperatura de transición vítrea del polímero se determinó a 216°C (DSC).

Las temperaturas de transición vítrea se determinaron mediante DSC (Differential Scanning Calorimetry, Calorimetría de Barrido Diferencial) conforme a la norma ISO 11357. Para la determinación de las temperaturas de transición vítrea se secaron previamente las muestras en un armario de secado a vacío durante 24 horas.

#### **Preparación de las tintas de serigrafía utilizadas conforme a la invención**

Para ilustración de la invención se prepararon tintas de serigrafía como sigue:

Para ello se disolvió primeramente 20% en peso del aglutinante de la firma Bayer Material Science (policarbonato 4, véase arriba) en 80% de monómero endurecible por UV 4-(1-oxo-2-propenil)morfolina. Al aglutinante disuelto en el monómero endurecible por UV 4-(1-oxo-2-propenil)morfolina se le añadieron otros acrilatos monofuncionales, un diacrilato, fotoiniciadores, agente de nivelación, espesante y pigmento, se dispersó previamente con un disolvedor y usando un molino de tres cilindros o un molino de perlas se preparó una tinta con una finura de grano de < 10 µm.

La invención se describe mediante los Ejemplos 1 y 2 expuestos en las Tab. 1 y 2 sin estar limitada a estos.

Ejemplo 1 (conforme a la invención): Tinta azul para serigrafía



Tab. 1

| Materia prima                                                                | Porcentaje en peso |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Policarbonato 4 (20% en peso) en 4-(1-oxo-2-propenil)morfolina (80% en peso) | 72,00              |
| 1-Etenilazepan-2-ona                                                         | 4,66               |
| Acrilato de 2-fenoxietilo (Sartomer SR339EU)                                 | 6,44               |
| Diacrilato de triclodecadimetanol (Sartomer SR833S)                          | 5,00               |
| Polisiloxano (agente de nivelación)                                          | 1,00               |
| Óxido de fenil bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina (fotoiniciador)           | 0,90               |
| 2-Hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona (fotoiniciador)                        | 5,00               |
| Solución de urea modificada (espesante)                                      | 1,00               |
| Azul Sunfast 15:3 249-1532 (pigmento)                                        | 4,00               |

Ejemplo 2 (conforme a la invención): Tinta blanca para serigrafía

Tab. 2

| Materia prima                                                                | Porcentaje en peso |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Policarbonato 4 (20% en peso) en 4-(1-oxo-2-propenil)morfolina (80% en peso) | 27,90              |
| 1-Etenilazepan-2-ona                                                         | 7,60               |
| Acrilato de 2-fenoxietilo (Sartomer SR339EU)                                 | 10,50              |
| 4-(1-Oxo-2-propenil)morfolina                                                | 1,10               |
| Diacrilato de triclodecadimetanol (Sartomer SR833S)                          | 5,00               |
| Polisiloxano (agente de nivelación)                                          | 1,00               |
| Óxido de fenil bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina (fotoiniciador)           | 0,90               |
| 2-Hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona (fotoiniciador)                        | 5,00               |
| Solución de urea modificada (espesante)                                      | 1,00               |
| Tiona 595 (pigmento)                                                         | 40,00              |

Para la producción de los materiales laminados conforme a la invención se imprimieron las tintas de serigrafía de los Ejemplos 1 y 2 con una viscosidad de aprox. 4.000 mPa\*s (sistema de placa de bola a una velocidad de corte de 100/s) respectivamente mediante una tela de serigrafía 150-31 sobre una lámina de policarbonato (**Makrofol**®

DE-4; 375 µm, Bayer MaterialScience AG) y se endurecieron a una velocidad de 15 m/min usando 2 lámparas de vapor de mercurio de 120 W/cm de intensidad.

Ejemplo 3 (conforme a la invención): Tinta azul para serigrafía

En la preparación de otra tinta de serigrafía se disolvió 30% en peso del aglutinante de la firma Bayer Material Science (policarbonato 5, véase arriba) en 70% en peso de monómero endurecible por UV 4-(1-2-oxo-2-propenil)morfolina.

Al aglutinante disuelto en el monómero endurecible por UV 4-(1-oxo-2-propenil)morfolina se le añadió un diacrilato, fotoiniciadores, agente de nivelación, espesante y pigmento, se dispersó previamente con un disolventador y usando un molino de tres cilindros o un molino de perlas se preparó una tinta con una finura de grano de < 10 µm.

La invención se describe mediante el Ejemplo expuesto en la Tab. 3 sin estar limitada a este.

**Tab. 3**

| <b>Materia prima</b>                                                         | <b>Porcentaje en peso</b> |
|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Policarbonato 5 (30% en peso) en 4-(1-oxo-2-propenil)morfolina (70% en peso) | 52,50                     |
| 4-(1-Oxo-2-propenil)morfolina                                                | 25,60                     |
| Diacrilato de triciclododecanodimetanol (Sartomer SR833S)                    | 10,00                     |
| Polisiloxano (agente de nivelación)                                          | 1,00                      |
| Óxido de fenil bis (2,4,6-trimetilbenzoi)-fosfina (fotoiniciador)            | 0,90                      |
| 2-Hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona (fotoiniciador)                        | 5,00                      |
| Solución de urea modificada (espesante)                                      | 1,00                      |
| Azul Sunfast 15:3 249-1532 (pigmento)                                        | 4,00                      |

La tinta de serigrafía con una viscosidad de aprox. 4.000 mPa\*s (sistema de placa de bola a una velocidad de corte de 100/s) se imprimió mediante una tela de serigrafía 150-31 sobre una lámina de policarbonato (**Makrofol**<sup>®</sup> DE-4; 375 µm, Bayer MaterialScience AG) y se endureció a una velocidad de 15 m/min usando 2 lámparas de vapor de mercurio de 120 W/cm de intensidad.

Con fines comparativos se realizaron los siguientes Ejemplos 4 a 7:

Ejemplo comparativo 4: Tinta UV para serigrafía gráfica

Se imprimió una tinta de serigrafía comercial con la composición conforme a la Tab. 4 que contenía un poliacrilato como aglutinante como se describe para los Ejemplos 1 y 2 sobre una lámina de policarbonato (**Makrofol**<sup>®</sup> DE-4; 375 µm, Bayer MaterialScience AG) y se endureció.

**Tab. 4 Tinta UV para serigrafía gráfica**

| <b>Materia prima</b> | <b>Porcentaje en peso</b> |
|----------------------|---------------------------|
| Copolímero de MMA    | 17,50                     |
| 1-Etenilazepan-2-ona | 9,00                      |

| <b>Materia prima</b>                                                     | <b>Porcentaje en peso</b> |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Acrilato de isobornilo                                                   | 35,00                     |
| Acrilato de 2-fenoxietilo (Sartomer SR339EU)                             | 6,00                      |
| Polisiloxano (agente de nivelación)                                      | 1,00                      |
| 2-Hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona (fotoiniciador)                    | 3,50                      |
| 2-Bencil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)-1-butanona (fotoiniciador) | 2,00                      |
| Isopropiltioxantona (fotoiniciador)                                      | 0,70                      |
| Óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina (fotoiniciador)          | 1,30                      |
| Azul Sunfast 15:3 249-1532 (pigmento)                                    | 4,00                      |
| Sulfato de bario (Sachtleben Blanc Fixe micro)                           | 20,00                     |

Ejemplo comparativo 5: Tinta UV para serigrafía gráfica

Se imprimió una tinta de serigrafía comercial con la composición conforme a la Tab. 5 que contenía otro poliacrilato como aglutinante como en el Ejemplo comparativo 4 como se describe para los Ejemplos 1 y 2 sobre una lámina de policarbonato (Makrofol® DE-4, 375 µm, Bayer MaterialScience AG) y se endureció.

5

Tab. 5 Tinta UV para serigrafía gráfica

| <b>Materia prima</b>                                               | <b>Porcentaje en peso</b> |
|--------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Copolímero de MMA                                                  | 24,00                     |
| Diacrilato de 1,6-hexanodiol (Sartomer SR238)                      | 23,00                     |
| Acrilato de isobornilo                                             | 12,00                     |
| Acrilato de 2-fenoxietilo (Sartomer SR339EU)                       | 15,00                     |
| Polisiloxano (agente de nivelación)                                | 1,00                      |
| Óxido de fenil bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina (fotoiniciador) | 0,90                      |
| 1-Hidrox ciclohexilfenilcetona                                     | 7,00                      |
| Azul Sunfast 15:3 249-1532 (pigmento)                              | 4,00                      |
| Sulfato de bario (Blanc Fixe micro)                                | 13,10                     |

Ejemplo comparativo 6: Tinta UV para serigrafía gráfica

Se imprimió una tinta de serigrafía comercial con la composición conforme a la Tab. 6 que contenía un poliuretanoacrilato como aglutinante como se describe para los Ejemplos 1 y 2 sobre una lámina de policarbonato

10

(Makrofol® DE-4; 375 µm, Bayer MaterialScience AG) y se endureció.

Tab. 6: Tinta UV para serigrafía gráfica

| Materia prima                                                          | Porcentaje en peso |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Poliuretanoacrilato                                                    | 46,00              |
| 1-Etenilazepan-ona                                                     | 9,00               |
| Acilato de isobornilo                                                  | 22,00              |
| Polisiloxano (agente de nivelación)                                    | 1,00               |
| Isopropiltioxantona (fotoiniciador)                                    | 1,00               |
| 2-Metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinil-1-propanona (fotoiniciador) | 2,00               |
| Azul Sunfast 15:3 249-1532 (pigmento)                                  | 4,00               |
| Sulfato de bario (Blanc Fixe micro)                                    | 15,00              |

Ejemplo comparativo 7: Tinta UV para el proceso "in-mould"

- 5 Se imprimió una tinta de serigrafía comercial con la composición de la firma Coates (Decomold™) que como aglutinante contenía un copolímero con esqueleto de policarbonato alifático y cadenas laterales de uretanoacrilato oligómero como se describe para los Ejemplos 1 y 2 sobre una lámina de policarbonato (Makrofol® DE-4; 375 µm, Bayer MaterialScience AG) y se endureció.

Ejemplo 8: Resultados de los ensayos de conformación

- 10 Las láminas recubiertas (materiales laminados) producidas conforme a los Ejemplos 1 a 7 se ensayaron respecto a su conformabilidad como se describe a continuación.

- 15 Los ensayos de conformación se llevaron a cabo en una maquina conformadora de alta presión SAMK 360 (máquina conformadora HPF) Bj. 2000 de la firma Niebling. Para la evaluación de las propiedades de conformación los ensayos se llevaron a cabo con una combinación de calefacción-aireación. Las dimensiones de la pieza ascendieron a aprox. 190 x 120 mm con distintas caladas para evaluar aquí el estiramiento.

La temperatura de la herramienta se encontraba en 100°C. Antes de la conformación las láminas se calentaron previamente en una zona de calefacción. El tiempo de calefacción se halló en todos los ensayos en 16 s, lo que proporcionó una temperatura de lámina de aprox. 150-160°C. Para la evaluación se conformaron respectivamente 5 láminas de los respectivos Ejemplos.

- 20 La evaluación se llevó a cabo visualmente y los resultados están resumidos en la Tab. 7.

Tab. 7

| Ejemplo | Conformación HPF | Estiramiento | Evaluación (Conformación/Estiramiento) |
|---------|------------------|--------------|----------------------------------------|
| Nº 1    | Ok               | Ok           | +/+                                    |
| Nº 2    | Ok               | Ok           | +/-                                    |
| Nº 3    | Ok               | Ok           | +/+                                    |

| Ejemplo | Conformación HPF | Estiramiento        | Evaluación (Conformación/Estiramiento) |
|---------|------------------|---------------------|----------------------------------------|
| Nº 4    | Ok               | Ok                  | +/+                                    |
| Nº 5    | Ok               | Fisuras             | +/-                                    |
| Nº 6    | Ok               | Fisuras importantes | +/-                                    |
| Nº 7    | Se pega a 80°C   | Ok                  | -/+                                    |

Los resultados mostraron que además de los materiales laminados conforme a la invención solo el material laminado del Ejemplo comparativo 4 pudo conformarse y estirarse sin que a este respecto se dañase el material laminado en su conjunto o la capa de tinta.

5 Ejemplo 9: Resultados de los ensayos de retroinyección:

Las láminas recubiertas (materiales laminados) producidas conforme a los Ejemplos 1 a 7 y conformadas según el Ejemplo 8 se ensayaron respecto a su capacidad de ser retroinyectadas como se describe a continuación. Para la evaluación en el proceso de retroinyección de lámina (FIM = Film Insert Molding) pudieron utilizarse las mismas láminas que se utilizaron en el ensayo de conformación.

- 10 Los ensayos se llevaron a cabo en una máquina de fundición inyectada de la firma Arburg. La Arburg Alhounder 570 C tiene una fuerza de cierre de 200 como máximo y es Bj. 2003. Las distintas láminas se retroinyectaron con PC/ABS a 260°C. El tiempo de revestimiento ascendió a 2 s y la presión de inyección medida fue de 100 MPa. La temperatura de la herramienta se ajustó de manera normalizada a 60°C. La herramienta dispone de una boquilla de canal caliente que mediante un distribuidor de frío conduce el plástico a través de compuertas auxiliares al molde de la matriz múltiple. De este modo se producen temperaturas y fuerzas de corte elevadas que en caso de
- 15 solicitud demasiado elevada pueden desteñir parcialmente la tinta impresa.

A continuación se evaluó en un ensayo de desprendimiento manual la adherencia del plástico retroinyectado a la tinta.

La evaluación se llevó a cabo visualmente y los resultados están resumidos en la Tab. 8.

20

Tab. 8

| Ejemplo | Desteñido        | Adherencia | Evaluación (Desteñido/Adherencia) |
|---------|------------------|------------|-----------------------------------|
| Nº 1    | ninguno          | buena      | +/+                               |
| Nº 2    | ninguno          | buena      | +/+                               |
| Nº 3    | ninguno          | buena      | +/+                               |
| Nº 4    | fuerte desteñido | ninguna    | -/-                               |
| Nº 5    | ninguno          | pequeña    | +/-                               |
| Nº 6    | ninguno          | ninguna    | +/-                               |
| Nº 7    | ninguno          | ninguna    | +/-                               |

5 Los resultados mostraron que solo los materiales laminados conforme a la invención podían ser retroinyectados con un termoplástico tanto sin desteñido de la capa de tinta como también con buena adherencia entre el material laminado y el material retroinyectado.

Ejemplo 10: Resultados del ensayo climático:

10 Para obtener una evaluación amplia en lo referente a la adherencia entre la lámina impresa (material laminado) y el material retroinyectado, se sometieron las piezas de moldeo del Ejemplo 9 a un almacenamiento a intemperie simulada. Para ello los ensayos se llevaron a cabo en un armario de ensayos climáticos de la firma Weiss, Bj. 1989 bajo las siguientes condiciones:

Temperatura: 80°C

Humedad del aire: 85%

Tiempo de almacenamiento: 1 oo hora.

15 A continuación se evaluaron visualmente las láminas e igualmente se llevó a cabo un ensayo de desprendimiento manual. Los resultados están expuestos en la Tab. 9.

Tab. 9

| Ejemplo | Aspecto          | Adherencia    | Evaluación (Aspecto/Adherencia) |
|---------|------------------|---------------|---------------------------------|
| Nº 1    | ok               | buena         | +/+                             |
| Nº 2    | ok               | buena         | +/+                             |
| Nº 3    | ok               | buena         | +/+                             |
| Nº 4*   | no comprobado    | no comprobada | ninguna                         |
| Nº 5    | fuertes burbujas | ninguna       | -/-                             |
| Nº 6    | fuertes burbujas | ninguna       | -/-                             |
| Nº 7    | burbujas         | ninguna       | -/-                             |

presentaron un aspecto con burbujas y no mostraron adherencia alguna.

- 5 Los materiales laminados conforme al Ejemplo comparativo 4\* no se sometieron al ensayo de almacenamiento a intemperie simulada pues ya fueron bastante malos los resultados conforme al Ejemplo 9 para un almacenamiento a intemperie simulada prolongado posterior.

Evaluación total:

- 10 Considerados los resultados de los Ejemplos 8 - 10, es decir para la cadena del proceso completa de conformación y retroinyección de las láminas impresas (materiales laminados), resultó el siguiente cuadro completo para los Ejemplos:

Tab. 10

| Ejemplo | Conformación    | Retroinyección     | Ensayo climático | Evaluación |
|---------|-----------------|--------------------|------------------|------------|
| Nº 1    | ok              | ok                 | ok               | +          |
| Nº 2    | ligeras fisuras | ok                 | ok               | +          |
| Nº 3    | ok              | ok                 | ok               | +          |
| Nº 4    | ok              | desteñido          | no ensayado      | -          |
| Nº 5    | fisuras         | poca adherencia    | burbujas         | -          |
| Nº 6    | fisuras         | ninguna adherencia | burbujas         | -          |
| Nº 7    | se pega         | ninguna adherencia | burbujas         | -          |

- 15 Para los materiales laminados conforme a la invención de los Ejemplos 1 a 3 se observó una buena conformabilidad, estirabilidad a esta conformación y capacidad de ser retroinyectados. La adherencia del material de retroinyección con la lámina impresa (el material laminado conforme a la invención) fue buena tanto inmediatamente antes de la retroinyección como también después del almacenamiento en la cámara climática y

no pudo observarse además desteñido alguno de la tinta. Los Ejemplos comparativos 4 a 7 mostraron ya en la conformación claras debilidades en lo referente a una formación significativa de fisuras en la capa de tinta o a un pegado a la herramienta de conformación del material laminado completo. En la retroinyección y el almacenamiento a intemperie simulada todos los Ejemplos comparativos mostraron o un fuerte desteñido de la tinta de la capa de tinta o de ninguna a insuficiente adherencia entre la lámina recubierta y el material de retroinyección.

**Ejemplo 11:**

En la Tab. 11 se exponen otros Ejemplos de tintas adecuadas con tono cromático azul para distintos procedimientos de impresión sin estar limitados a ellos

**Tab. 11: Ejemplos de tintas azules para distintos procedimientos de impresión**

| Materia prima                                                      | Serigrafía | Serigrafía rotativa | Impresión flexográfica | Impresión digital |
|--------------------------------------------------------------------|------------|---------------------|------------------------|-------------------|
| Polycarbonato 4 (30%) en 4-(1-oxo-2-propenil)morfolina (70%)       |            | 31,00               | 15,40                  | 5,00              |
| Polycarbonato 5 (35%) en 4-(1-oxo-2-propenil)morfolina (65%)       | 41,00      |                     |                        |                   |
| Diacrilato alifático (80%) en diacrilato de dipropilenglicol (20%) |            |                     |                        | 5,00              |
| 4-(1-Oxo-2-propenil)morfolina                                      |            | 4,00                | 8,60                   | 23,00             |
| 1-Etenilazepan-2-ona                                               | 18,00      | 16,00               | 15,50                  | 19,00             |
| Acrilato de 2-fenoxietilo (SR339EU)                                | 24,10      | 22,00               | 21,00                  | 26,00             |
| Diacrilato de 1,6-hexanodiol                                       | 5,00       | 5,00                | 5,00                   | 5,00              |
| Polisiloxano                                                       | 1,00       |                     |                        | 0,10              |
| Antiespumante acrilado exento de silicona                          |            | 2,50                | 2,50                   |                   |
| Solsperse 5000                                                     |            | 0,10                | 0,40                   | 0,05              |
| Solsperse 39000                                                    |            | 0,40                | 1,60                   | 0,20              |
| Solución de urea modificada                                        | 1,00       |                     |                        |                   |
| 2-Hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona                              | 5,00       | 7,50                | 7,50                   |                   |
| 1-Hidroxiciclohexilfenilcetona                                     |            |                     |                        | 7,50              |
| Óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina                    |            | 7,50                | 7,50                   | 7,50              |
| Óxido de fenil bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina                 | 0,90       |                     |                        |                   |
| Azul Sunfast 15:3 249-1532                                         | 4,00       | 4,00                |                        |                   |
| Azul Hostaperm B2G                                                 |            |                     | 15,00                  | 1,65              |



## REIVINDICACIONES

## 1. Material laminado que comprende

a) un sustrato constituido por al menos un plástico termoplástico, preferiblemente una lámina de al menos un plástico termoplástico,

5 b) una capa de tinta y/o capa de laca mono- o multicapa de al menos una tinta de imprenta o una laca de imprenta que contiene

- como aglutinante al menos un policarbonato aromático no endurecible por radiación basado en un dihidroxidifenilcicloalcano disustituido geminalmente, y

10 - como disolvente al menos un monómero endurecible por radiación que está seleccionado del grupo de acrilatos, metacrilatos, éteres de vinilo y compuestos nitrogenados con un doble enlace etilénico.

caracterizado porque el aglutinante está disuelto en el disolvente y el disolvente después del endurecimiento está integrado en forma químicamente reticulada en la tinta de imprenta o la laca de imprenta.

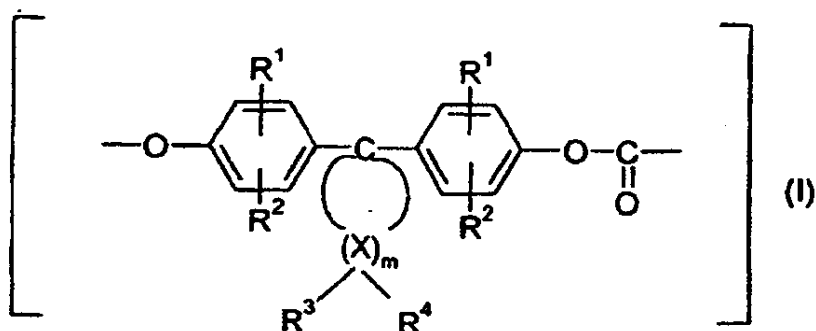
15 2. Material laminado conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de transición vítrea del policarbonato utilizado como aglutinante en la capa de tinta o la capa de laca  $T_{g(\text{aglutinante})}$  es mayor que la del sustrato  $T_{g(\text{sustrato})}$ , en especial que la de la lámina de plástico termoplástico.

3. Material laminado conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en el caso del plástico termoplástico del sustrato se trata de un o varios policarbonato(s) o copolicarbonato(s) basados en difenoles, poli- o copoliacrilato(s) o poli- o copolimetacrilato(s), poli- o copolímero(s) con estireno, poli- o copolicondensado(s) del ácido tereftálico, del ácido naftalenodicarboxílico o de un ácido cicloalquildicarboxílico, poliuretano(s), poliolefina(s) o mezclas de estos.

20 4. Material laminado conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el espesor total del sustrato y de la capa de tinta o de la capa de laca comprende de 0,05 a 4 mm, preferiblemente de 0,1 mm a 2 mm, con muy especial preferencia de 0,2 a 2 mm.

5. Material laminado conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el sustrato está constituido por una o varias capas de plástico y/o la capa de tinta está constituida por una o varias capas.

25 6. Material laminado conforme a una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el policarbonato en el aglutinante de la capa de tinta o de la capa de laca presenta un peso molecular  $M_w$  (medio ponderado) de al menos 10.000 y/o contiene unidades estructurales carbonato bifuncionales de fórmula (I)



en la que significan

$R^1$  y  $R^2$  hidrógeno, halógeno, alquilo  $C_1-C_8$ , cicloalquilo  $C_5-C_6$ , aralquilo  $C_6-C_{10}$ ,

m un número entero de 4 a 7,

40  $R^3$  y  $R^4$  para cada X, seleccionable individualmente, independientemente entre sí hidrógeno o alquilo  $C_1-C_6$  y

X carbono,

con la condición de que en al menos un átomo X R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> signifiquen simultáneamente alquilo.

7. Material laminado conforme a la reivindicación 6, caracterizado porque el policarbonato contiene al menos 30% en moles de la unidad estructural carbonato bifuncional de fórmula (I), referido a la cantidad de sustancia de todas las unidades estructurales carbonato bifuncionales contenidas.

5 8. Material laminado conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la temperatura de reblandecimiento de la tinta de imprenta o laca de imprenta endurecible por radiación es < 144°C, preferiblemente < 120°C, más preferiblemente < 100°C.

9. Material laminado conforme a una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el material laminado está conformado.

10 10. Procedimiento para la producción de un material laminado conforme a las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque un sustrato, en especial una lámina de un plástico termoplástico, se recubre por impresión, en especial por serigrafía, con una capa de tinta y/o una capa de laca y a continuación se endurece mediante endurecimiento por radiación.

15 11. Procedimiento conforme a la reivindicación 10, caracterizado porque el sustrato antes del recubrimiento con la capa de tinta y/o la capa de laca o el material laminado después del recubrimiento del sustrato con la capa de tinta y/o la capa de laca se conforma.

20 12. Pieza de moldeo rellena por detrás, caracterizada porque un material laminado conforme a una de las reivindicaciones 1 a 9 está relleno por detrás una o varias veces con al menos un plástico termoplástico sobre la cara impresa con la tinta de imprenta o la laca de imprenta, presentando el plástico termoplástico utilizado para el relleno trasero una temperatura de 200°C o más.

13. Procedimiento para la producción de una pieza de moldeo rellena por detrás conforme a la reivindicación 12, caracterizado porque un material laminado producido por el procedimiento conforme a la reivindicación 10 u 11 se rellena por detrás sobre la cara impresa con la tinta de imprenta o la laca de imprenta una o varias veces a una temperatura de 200°C o más con al menos un plástico termoplástico.

25 14. Procedimiento conforme a la reivindicación 13, caracterizado porque el relleno trasero se realiza por retroinyección, retroprensado o retroespumado, preferiblemente mediante retroinyección.

30 15. Procedimiento conforme a la reivindicación 13 ó 14, caracterizado porque el material laminado producido por el procedimiento conforme a la reivindicación 10 u 11 se recubre sobre la cara impresa con la tinta de imprenta o la laca de imprenta por impresión, en especial por serigrafía, con una capa de poliuretano y a continuación se rellena por detrás con al menos un plástico termoplástico.