

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 921**

51 Int. Cl.:
B29C 45/14 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
C09D 11/10 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)
C09D 169/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10016012 .6**
96 Fecha de presentación: **13.05.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2305758**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.04.2011**

54 Título: **Tinta de impresión o barniz de impresión curable por radiación**

30 Prioridad:
14.05.2008 DE 102008023499

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.08.2012

73 Titular/es:
Marabu GmbH & Co. KG
Asperger Strasse 4
71732 Tamm, DE

72 Inventor/es:
Hauck, Martin;
Schäfer, Wolfgang;
Künzel, Roland;
Meyer, Klaus y
Kinzel, Norbert

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

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 2 385 921 T3

DESCRIPCIÓN

Tinta de impresión o barniz de impresión curable por radiación.

- 5 La presente invención se refiere a una tinta de impresión o bien a un barniz de impresión según el preámbulo de la reivindicación principal, así como a su uso para diversos procesos de impresión.

10 Por el estado conocido de la técnica se conocen tintas de impresión basadas en resinas sólidas, en particular policarbonato, que están disueltas típicamente en disolventes exentos de halógeno. Una tinta de impresión de este tipo, a la que se recurre para la formación del género expuesto, la describe el documento EP 0 688 839 B1, en la que el policarbonato allí descrito representa una posible forma de realización del agente aglutinante perteneciente a la invención.

15 No obstante, esta tinta de impresión conocida por el estado de la técnica es desventajosa en la medida en que las tintas de impresión con contenido en disolventes, conocidas por el estado de la técnica, tienden, por la evaporación del disolvente, a secarse en el tamiz, en particular después de un determinado tiempo de reposo sin impresión. Con ello se produce el desgaste del tamiz y es necesaria una limpieza adicional. En el caso más desfavorable, el tamiz se convierte en inutilizable. Otro inconveniente de esta tecnología conocida por el estado de la técnica consiste en que el secado de la tinta de impresión debe tener lugar mediante aire caliente en el canal de secado o estufa; esto
20 conduce a que se prolongue el tratamiento por el tiempo necesario para el secado y, con ello, no sea optimizable de forma arbitraria. Debido a los secadores de IR utilizados para el secado por calor existe, además, una demanda de espacio y energía incrementada, con lo cual resulta un incremento de los costes.

25 A partir del estado de la técnica se conoce, además, una resina curable por radiación la cual está provista de monómeros reactivos, asimismo curables por UV. El correspondiente documento GB 2 370 279 A describe en este caso un acrilato de poliuretano curado por radiación con un componente policarbonato en la estructura química, el cual, sin embargo, presenta inconvenientes en la aptitud para el tratamiento. En particular, en el caso de la impresión sobre sustratos de policarbonato se manifiesta el problema de una mala adherencia en los así denominados procesos de inyección posterior, es decir, en el procedimiento de tratamiento, en el que entonces una lámina de policarbonato impresa con la tinta de impresión se aplica posteriormente por inyección de nuevo sobre la cara de impresión con un material sintético termoplástico. Debido al hecho de que la tinta se encuentra como en un sándwich entre la lámina de policarbonato y el material de colada por inyección, no puede tener lugar desgaste alguno de la lámina en el uso cotidiano. Otro inconveniente de este estado conocido de la técnica es el pegado al molde durante la conformación, así como la elevada sensibilidad a la presión y temperatura de la imagen impresa la cual, de nuevo
30 durante la inyección posterior, conduce a un arrastre por lavado desventajoso y, con ello, a una mala imagen impresa.

35 Por lo tanto, misión de la presente invención es crear una tinta de impresión, en la que la adherencia de la tinta de impresión y/o del barniz de impresión esté mejorada y optimizada en relación con el sustrato. En particular, se excluye la necesidad de utilizar disolventes volátiles, con ello se impide un secado indeseado en el tamiz durante el proceso de impresión así como la dilución posterior necesaria con disolventes y, con ello, se acorta el tiempo de tratamiento. Con ello pueden imprimirse detalles más precisos y, por consiguiente, se puede alcanzar una mayor calidad de impresión. Durante la ulterior etapa de tratamiento de la inyección posterior puede evitarse un arrastre por lavado desventajoso o deterioros de la imagen impresa.

40 El problema se resuelve mediante la tinta de impresión o bien el barniz de impresión con las características de la reivindicación principal; en las reivindicaciones subordinadas se describen perfeccionamientos ventajosos de la invención.

45 La invención se distingue porque en el caso de una tinta de impresión propuesta o de un barniz de impresión propuesto, que contiene policarbonato no curable por radiación, preferiblemente aromático, en particular en calidad de inductor de la adherencia y/o agente aglutinante, el policarbonato se presenta con monómeros curables por radiación, en particular está disuelto en éstos.

50 De manera ventajosa de acuerdo con la invención se reconoció primeramente, de forma sorprendente, que diferentes monómeros curables por radiación pueden llevar a la resina de policarbonato termoplástica, en general, a una disolución estable, y que luego, mediante curado por UV, se adecuan para la formación de una película con el mismo. Esto se aprovecha de manera ventajosa conforme a la invención para que la tinta de impresión y/o el barniz de impresión resultante no se seque en el tamiz en el caso de un proceso de serigrafía y, además, no sea necesaria dilución ulterior desventajosa alguna y/o limpieza del tamiz. Típicamente, el curado tiene lugar preferiblemente bajo radiación UV, curado por LED o, eventualmente, con curado por haces de electrones, en donde tiempos de curado
55

típicos claramente inferiores a 1 s conducen a un curado demasiado rápido de la tinta de impresión líquida y/o del barniz de impresión. Después del curado, las impresiones pueden ser tratadas ulteriormente de forma directa sin aportación adicional de temperatura, p. ej. mediante un canal de secado. Con ello se acorta claramente el tiempo de tratamiento para las impresiones llevadas a cabo con ello y se incrementa la productividad. Es ventajoso, además, que al evitar cualquier tipo de arrastre por lavado o similar, en combinación con una adherencia óptima en el sustrato de la lámina, puedan ser impresos detalles precisos y, con ello, con el proceso de serigrafía se puede acceder potencialmente a otros campos de aplicación.

En el marco de la invención, en este caso la expresión “curable por UV” o bien “curable por radiación” se ha de entender también como “reticulado”, lo que significa que mediante polimerización en cadena en los radicales tiene lugar un curado de la película de la tinta. La diferencia entre disolventes empleados habitualmente hasta ahora en el estado conocido de la técnica y el monómero curable empleado de acuerdo con la invención, el cual se utiliza como medio disolvente para la resina de policarbonato, estriba en que, según el conocimiento usual, el disolvente es entregado a la atmósfera durante el secado de la tinta, por el contrario los monómeros curables en la película de tinta son o permanecen ligados. Con ello se evita la contaminación del medio ambiente por parte de VOC (siglas inglesas de “compuestos orgánicos volátiles”) la cual puede producirse al evacuar el disolvente durante el secado de un sistema basado en disolventes. Al mismo tiempo, la instalación de curado por UV claramente más compacta requiere un espacio claramente menor en el recinto de impresión. Otra ventaja del curado por UV consiste en el menor consumo de energía, comparado con un canal de secado que se emplea para el secado del sistema basado en disolventes.

La expresión “no curable por radiación” significa a este respecto, en particular, también la no presencia de un doble enlace reactivo.

Tintas de impresión curables por radiación pueden contener, adicionalmente a los agentes aglutinantes contenidos de acuerdo con la invención, al igual que todas las tintas de impresión y/o barnices de impresión, muchos componentes diferentes y, naturalmente, deben adaptarse a la aplicación respectiva y al sustrato impreso. A los distintos componentes pertenecen, p. ej., pigmentos, materiales de carga y coadyuvantes, los cuales son requeridos, la mayoría de las veces, sólo en cantidades muy pequeñas pero, a menudo, son favorables para un tratamiento sin problemas. En este caso, ventajosamente la resina de policarbonato termoplástica, no curable por UV, en unión con el monómero típicamente no volátil (o en su mejor caso, escasamente volátil) procura que la tinta quede firmemente anclada a un sustrato (p. ej. una lámina de material sintético) y, así, la impresión final supere favorablemente las solicitudes por desgaste, calor y flexión mecánica, así como las condiciones tal como resultan habitualmente durante la inyección posterior de la lámina impresa. En virtud de la no volatilidad de los distintos componentes de la tinta de impresión, tampoco durante el tratamiento se requiere una dilución posterior o similar como etapa adicional del proceso, tal como es necesaria, por ejemplo, en el caso de disolventes exentos de halógeno del estado conocido de la técnica.

Además, es ventajoso que los policarbonatos utilizados de acuerdo con la invención sean altamente estables frente al calor así como muy flexibles, de modo que éstos se adecuan de manera ideal para procesos de colada por inyección o similar.

Para la realización práctica de la invención se adecuan, en particular, los policarbonatos de la razón social Bayer Material Science AG conocidos por el documento EP 0 688 839 B1 mencionado, los cuales, sin embargo, desviándose del estado conocido de la técnica, se presentan en el marco de la presente invención disueltos en un monómero curable por UV o curable por radiación o en una mezcla de monómeros curables.

Las tintas de impresión o los barnices de impresión de acuerdo con la invención se adecuan para producir un material estratificado configurado de modo que un sustrato impreso con la tinta de impresión de acuerdo con la invención sea tratado sobre la cara de impresión mediante inyección posterior con un material sintético (termoplástico) para formar el material estratificado. De esta manera, del modo arriba indicado, se puede crear un objeto impreso, protegido óptimamente frente al desgaste, en el que, además, esté optimizada la imagen escrita. Para la divulgación ulterior de un material estratificado de este tipo o bien del objeto realizado con el mismo se promulga el apunte al modo de proceder en principio conforme al documento EP 0 691 201 B1, en particular en relación con la estructura estratificada, el sustrato utilizado así como el material termoplástico adicional.

La ventaja esencial de la presente invención estriba en que mediante la tinta de impresión que pasa a emplearse, para la cual el policarbonato se disuelve en monómeros curables por UV, la simple capacidad de curado por radiación, preferiblemente capacidad de curado por UV de la tinta hace posible que se puedan conseguir una mejor adherencia de la tinta sobre el sustrato a imprimir, una aptitud para el tratamiento de este sustrato revestido sin deterioro de la capa de tinta, así como una carga posterior de un sustrato revestido de este tipo con materiales

sintéticos termoplásticos sin arrastre por lavado ni destrucción de la capa de tinta. La temperatura de transición vítrea de la tinta de acuerdo con la invención puede variar en el intervalo de 216°C (temperatura de transición vítrea de un agente aglutinante de policarbonato empleado) hasta valores de >30°C. La temperatura de transición vítrea del policarbonato empleado como agente aglutinante en la tinta de acuerdo con la invención puede encontrarse tanto por debajo como también por encima de la temperatura de transición vítrea del sustrato. Sin embargo, también puede ser ventajoso que la temperatura de transición vítrea del policarbonato empleado como agente aglutinante se encuentre por encima de la temperatura de transición vítrea del sustrato. La temperatura de transición vítrea se determina según la norma ISO 11357.

Otras ventajas, características y particularidades de la presente invención resultan de la siguiente descripción, incluidas las fórmulas estructurales, recetas, modos de proceder así como parámetros divulgados en la misma. Estos se consideran divulgados en el marco de la presente invención en combinaciones arbitrarias como pertenecientes a la invención. Para evitar repeticiones, características divulgadas conforme al material deben considerarse también divulgadas conforme al procedimiento y deben ser reivindicables. Igualmente, características divulgadas conforme al procedimiento deben ser consideradas también divulgadas conforme al material y deben ser reivindicables.

En el caso del procedimiento de impresión puede tratarse, por ejemplo, de un procedimiento de serigrafía, serigrafía por rotación, impresión por tampón offset, flexográfico, de impresión profunda o de chorro de tinta. Se prefiere el procedimiento de serigrafía.

El curado de la tinta se realiza preferiblemente con luz UV en un intervalo de longitudes de onda de 200 a 450 nm, que es suficiente para conseguir un curado completo de la tinta de impresión o del barniz de impresión. Alternativamente, la tinta o el barniz puede curarse también sin el empleo de fotoiniciadores con haces de electrones. Así, en lo que sigue, en el caso de que se utilice la expresión "curable por UV" se ha de considerar, como alternativa, el curado a través de otra radiación, p. ej. haces de electrones. Además, para el secado de la tinta curable por UV pueden utilizarse unidades LED, las cuales irradian luz casi monocromática en el intervalo de la luz UV o en el intervalo próximo a la luz UV.

Se puede imprimir la paleta de tonalidades completa. Si se imprime con serigrafía, se utiliza preferiblemente un tejido de serigrafía 100-40 hasta 180-27, preferiblemente de 140-34 ó 150-31, lo cual da como resultado un espesor de la capa de tinta de 5-12 µm. El curado tiene lugar, en función de la carga y de la máquina impresora, con lámparas de presión media o bien lámparas dotadas con mercurio, con 80-400 W/cm, preferiblemente 120 a 200 W/cm, las cuales están esencialmente enfocadas. El tiempo de iluminación está acoplado con la velocidad de impresión, dado que el dispositivo de impresión y el dispositivo de eliminación están acoplados. En el caso de la impresión de las láminas, una velocidad de impresión habitual es de 1-50 impresiones/min.

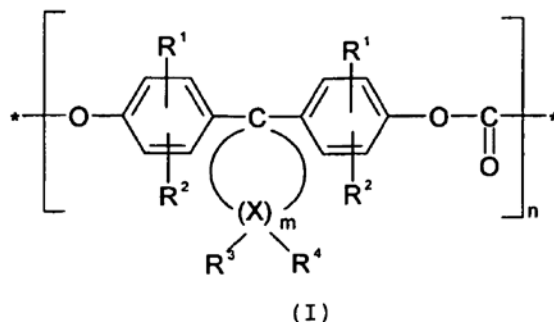
(P. ej. para la decoración resistente al desgaste de puntos de colada por inyección mediante inyección posterior de la lámina) se requieren aglutinantes que no fundan a las elevadas temperaturas de la colada por inyección y que, al mismo tiempo, se adhieran firmemente al sustrato y sean flexibles. Estos requisitos son cumplidos por policarbonatos indeformables a alta temperatura especiales.

Objeto de la invención son, preferiblemente, tintas o barnices de impresión flexibles, preferiblemente, estables a alta temperatura, que contienen

A) en calidad de agente aglutinante al menos un policarbonato, preferiblemente a base de dihidroxidifenilcicloalcanos disustituidos geminalmente,

B) en calidad de disolventes, monómeros curables por radiación, preferiblemente monómeros o mezclas de monómeros curables por UV.

Policarbonatos adecuados son, preferiblemente, policarbonatos aromáticos de elevado peso molecular, termoplásticos, con un M_w (media ponderal del peso molecular) de al menos 10.000, preferiblemente de 20.000 a 300.000, que contienen unidades de estructura carbonato bifuncionales de la fórmula (I),



en donde significan

R¹ y R², independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno, preferiblemente cloro o bromo, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅-C₆, arilo C₆-C₁₀, preferiblemente fenilo, y aralquilo C₇-C₁₂, preferiblemente fenil-

alquilo C₁-C₄, en particular bencilo,

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

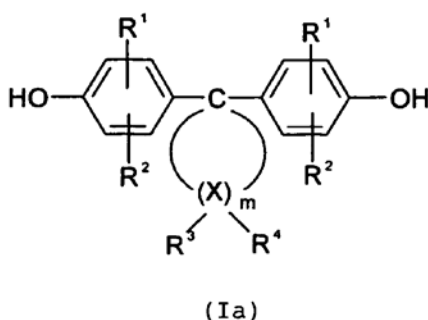
R³ y R⁴, seleccionables individualmente para cada X, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo C₁-C₆ y

X carbono, y

n significa un número entero de 30 o mayor, de manera particularmente preferida un número entero de 50 a 900, de manera muy particularmente preferida un número entero de 60 a 250,

con la condición de que en al menos un átomo X, R³ y R⁴ signifiquen al mismo tiempo alquilo.

Productos de partida para los polycarbonatos son dihidroxidifenilcicloalcanos de la fórmula (Ia)



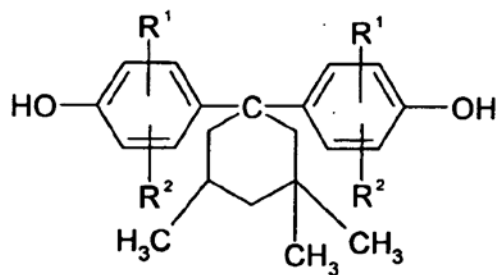
en donde

X, R¹, R², R³, R⁴ y m y n tienen el significado mencionado para la fórmula (I).

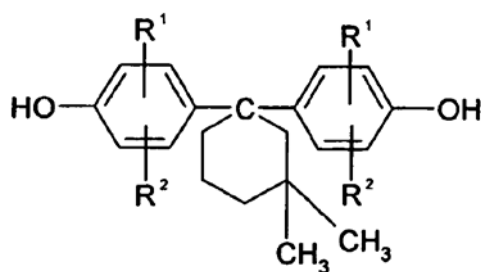
Preferiblemente, en 1-2 átomos X, en particular sólo en un átomo X, R³ y R⁴ son al mismo tiempo alquilo.

Un radical alquilo preferido es metilo; los átomos X en posición alfa con respecto al átomo de C difenil-sustituido (C-1) no están, preferiblemente, dialquil-sustituidos, por el contrario se prefiere la disustitución con alquilo en posición beta con respecto a C-1.

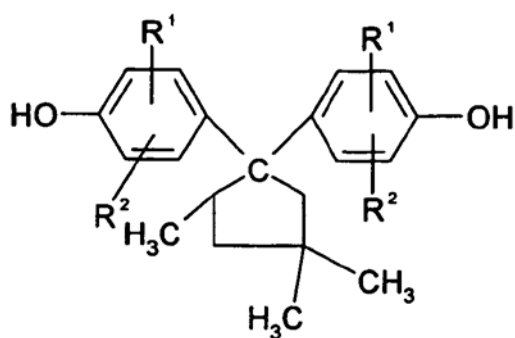
Se prefieren dihidroxidifenilcicloalcanos con 5 y 6 átomos de C en el anillo en el radical cicloalifático (m = 4 ó 5 en la fórmula (Ia)), por ejemplo los difenoles de las fórmulas (Ib) a (Id),



(Ib)



(Ic)



(Id)

5

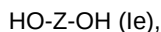
en donde se prefiere particularmente el 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (fórmula (Ib) con R1 y R2 igual a H). Los policarbonatos pueden prepararse conforme a la solicitud de patente alemana P 3 832 396.6 o bien el documento EP-A 0 359 953 a partir de los difenoles de la fórmula (Ia).

10

Se pueden utilizar tanto un difenol de la fórmula (Ia) bajo formación de homopolicarbonatos como varios difenoles de la fórmula (Ia) bajo formación de copolicarbonatos.

15

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



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

- 5 Otros difenoles de la fórmula (Ie) adecuados son aquellos en los que Z es un radical aromático con 6 a 30 átomos de C, el cual puede contener uno o varios núcleos aromáticos, y radicales alifáticos u otros radicales cicloalifáticos que los de la fórmula (Ia) o heteroátomos en calidad de miembros puente.

Ejemplos de los difenoles de la fórmula (Ie) son:

- 10 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.
- 15 Éstos y otros difenoles adecuados están descritos, por ejemplo, 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, el documento FR-A 1 561 518 y en la monografía "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964".
- 20 Otros difenoles preferidos son, por ejemplo,:
- 4,4'-dihidroxidifenilo, 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)-poliisopropilbenceno, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano y 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.
- 25

Difenoles de la fórmula (Ie) particularmente preferidos son, por ejemplo:

- 30 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 particular, se prefiere 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano. Los otros difenoles pueden emplearse tanto individualmente como en mezcla.

- 35 La relación molar de difenoles de la fórmula (Ia) a los otros difenoles de la fórmula (Ie) eventualmente a utilizar conjuntamente debe oscilar 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 particular, entre 100 % en moles de (Ia) a 0 % en moles de (Ie) y 30 % en moles de (Ia) a 70 % en moles de (Ie).
- 40

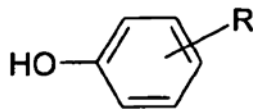
Los policarbonatos de alto peso molecular a base de los difenoles de la fórmula (Ia), eventualmente en combinación con otros difenoles, pueden prepararse según los conocidos procedimientos de preparación de policarbonatos. En este caso, los diferentes difenoles pueden estar enlazados entre sí de forma estadística como en bloques.

- 45 Los policarbonatos de acuerdo con la invención pueden estar ramificados de manera en sí conocida. Si se desea la ramificación, ésta se puede alcanzar de manera en sí conocida, mediante incorporación por condensación de pequeñas cantidades, preferiblemente cantidades entre 0,05 y 2,0 % en moles (referido a los difenoles empleados), de compuestos trifuncionales o más de trifuncionales, en particular aquellos con tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos. Ramificadores adecuados con tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos son:
- 50 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-hidroxil-5-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, éster del ácido hexa-[4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenil]-ortotereftálico, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, tetra-[4-(4-hidroxifenil-isopropil)fenoxi]-metano y 1,4-bis-[4',4''-dihidroxitri-fenil]-metil-benceno.
- 55

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

- 60 En calidad de interruptores de la cadena para la regulación, en sí conocida, del peso molecular de los policarbonatos sirven compuestos monofuncionales en concentrados habituales con tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos. Compuestos adecuados son, p. ej., fenol, terc.-butilfenoles u otros fenoles alquil-sustituídos. Para la regulación del

peso molecular son adecuadas, en particular, pequeñas cantidades de fenoles de la fórmula (If)



(If)

en donde

5 R representa un radical alquilo C_8 y/o C_9 ramificado.

Preferiblemente, en el radical alquilo R la proporción de protones CH_3 se encuentra entre 47 y 89 % y la proporción de protones CH y CH_2 se encuentra entre 53 y 11 %; de manera asimismo preferida, R se encuentra en posición o y/o p con respecto al grupo OH y, de manera particularmente preferida, el límite superior de la porción orto es 20 %.

10 Los interruptores de la cadena se emplean, por lo general, en cantidades de 0,5 a 10, preferiblemente de 1,5 a 8 % en moles, referido a los difenoles empleados.

Los policarbonatos pueden prepararse de manera en sí conocida, preferiblemente según el comportamiento de las superficies límites entre fases (véase H. Schnell "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Vol. IX, página 33 y siguientes, Interscience Publ. 1964).

15

En este caso, los difenoles de la fórmula (Ia) se disuelven en una fase alcalina acuosa. Para la preparación de copolicarbonatos con otros difenoles se emplean mezclas de difenoles de la fórmula (Ia) y los otros difenoles, por ejemplo los de la fórmula (Ie). Para la regulación del peso molecular pueden añadirse interruptores de la cadena, p. ej. de la fórmula (If). Después se hace reaccionar, en presencia de una fase orgánica inerte, que disuelve preferiblemente policarbonato, con fosgeno según el método de la condensación de las superficies límites de fases. La temperatura de reacción se encuentra entre $0^{\circ}C$ y $40^{\circ}C$.

20

Los ramificadores eventualmente utilizados conjuntamente (preferiblemente 0,05 a 2,0% en moles) pueden disponerse con los difenoles en la fase alcalina acuosa o añadirse al disolvente orgánico disueltos antes de la fosgenación. Junto a los difenoles de la fórmula (Ia) y, eventualmente, otros difenoles (Ie) pueden utilizarse conjuntamente también sus ésteres del ácido mono- y/o di-clorocarbónico, añadiéndose estos disueltos en disolventes orgánicos. La cantidad de interruptores de la cadena así como de ramificadores se orienta en función de la cantidad molar de radicales difenolato de manera correspondiente a la fórmula (Ia) y, eventualmente, la fórmula (Ie); en el caso de utilizar conjuntamente ésteres del ácido clorocarbónico, la cantidad de fosgeno puede reducirse de manera correspondiente de forma en sí conocida.

25

30

Disolventes orgánicos adecuados para los interruptores de la cadena así como, eventualmente, para los ramificadores y los ésteres del ácido clorocarbónico son, por ejemplo, cloruro de metileno, clorobenceno, en particular mezclas a base de cloruro de metileno y clorobenceno. Eventualmente, los interruptores de la cadena y los ramificadores utilizados pueden disolverse en el mismo disolvente.

35

En calidad de fase orgánica para la policondensación en las superficies límites de fases sirve, por ejemplo, cloruro de metileno, clorobenceno así como mezclas a base de cloruro de metileno y clorobenceno.

40

Como fase alcalina acuosa sirve, por ejemplo, disolución de NaOH. La preparación de los policarbonatos según el procedimiento de superficies límites de fases puede ser catalizada de manera habitual mediante catalizadores tales como aminas terciarias, en particular aminas alifáticas terciarias tales como tributilamina o trietilamina; los catalizadores pueden emplearse en cantidades de 0,05 a 10% en moles, referido a los moles de difenoles empleados. Los catalizadores pueden añadirse antes del comienzo de la fosgenación o durante o también después de la fosgenación.

45

Los policarbonatos se pueden preparar según el procedimiento conocido en fase homogénea, el denominado "procedimiento de piridina", así como según el procedimiento de transesterificación en masa fundida conocido utilizando, por ejemplo, carbonato de difenilo en lugar de fosgeno.

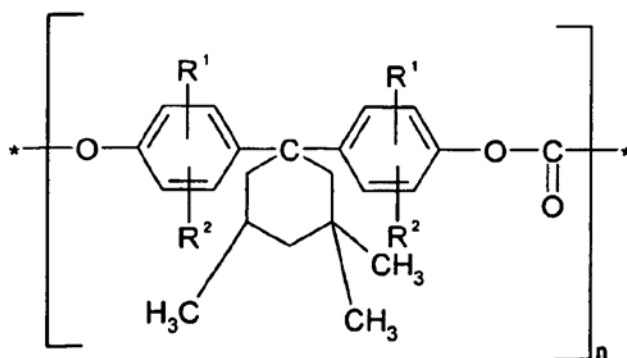
50

Los policarbonatos tienen preferiblemente un peso molecular M_w (media ponderal calculada mediante cromatografía

en gel tras calibración previa) de al menos 10.000, de manera particularmente preferida de 20.000 a 300.000 y, en particular, de 20.000 a 80.000. Estos pueden ser lineales o ramificados y son homopolicarbonatos o copolicarbonatos a base de los difenoles de la fórmula (Ia).

Mediante la incorporación de los difenoles de la fórmula (Ia) se han formado nuevos policarbonatos con una elevada estabilidad de forma frente al calor que, por lo demás, también tienen un buen cuadro de propiedades. Esto se cumple en particular para los policarbonatos a base de los difenoles de la fórmula (Ia) en los que m es 4 ó 5 y, de manera muy particularmente preferida, para los policarbonatos a base de los difenoles (Ib), en donde R^1 y R^2 , independientemente uno de otro, tienen el significado mencionado para la fórmula (Ia) y, de manera particularmente preferida, son hidrógeno.

Los policarbonatos particularmente preferidos son, por lo tanto, aquellos en los que las unidades estructurales de la fórmula (I) m = 4 ó 5 y, de manera particularmente preferida, a base de unidades de la fórmula (Ig)



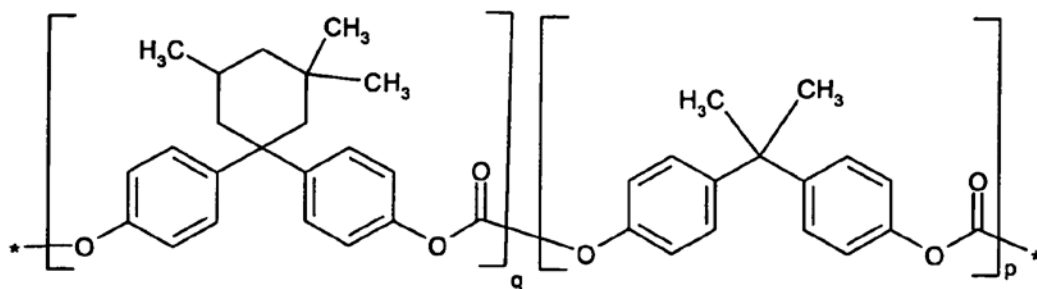
(Ig)

en donde R^1 , R^2 y n tienen el significado mencionado para la fórmula (I), pero, de manera particularmente preferida, son hidrógeno.

Estos policarbonatos a base de los difenoles de la fórmula (Ib), en donde en particular R^1 y R^2 son hidrógeno, poseen, para una elevada estabilidad de forma frente al calor, además una buena estabilidad frente a UV y un buen comportamiento de flujo en masa fundida, lo cual no era de esperar, y muestran una muy buena solubilidad en los monómeros abajo mencionados.

Mediante la composición arbitraria con otros difenoles, en particular con los de la fórmula (Ia), las propiedades de los policarbonatos se pueden variar, además de manera favorable. En copolicarbonatos de este tipo, los difenoles de la fórmula (Ia) están contenidos en policarbonatos en cantidades de 100% en moles a 2% en moles, preferiblemente en cantidades de 100% en moles a 10% en moles y, en particular, en cantidades de 100% en moles a 30% en moles, referido a la cantidad total de 100% en moles de unidades difenol.

Policarbonatos particularmente preferidos son copolicarbonatos de la fórmula (Ih), en donde los comonómeros pueden estar dispuestos de forma alternante, a modo de bloques u, ocasionalmente, en el copolímero, $p + q = n$, y la relación de q y p entre sí se comporta de manera como se refleja en los datos en % moles mencionados en el párrafo precedente para las fórmulas (Ie) y (Ia).



Para la preparación de la tinta de impresión o del barniz de impresión de acuerdo con la invención, el copolicarbonato utilizado se disuelve en uno o varios monómeros curables por UV, los cuales son reticulables, p. ej. en virtud de grupos acrilato adecuados para la polimerización o grupos etilénicamente insaturados. Preferiblemente, en el caso de estos monómeros se trata de acrilatos monofuncionales. Sin embargo, también pueden utilizarse acrilatos o metacrilatos difuncionales, trifuncionales o de mayor funcionalidad.

Estos monómeros curables por UV o curables por radiación sirven para la disolución del policarbonato, pero se basan, comparados con los disolventes tal como se emplean y entienden, p. ej., en el documento EP 0 688 839 B1, en otro principio. Los disolventes, en un sentido habitual tal como se utiliza, p. ej., en el documento EP 0 688 839 B1, sirven exclusivamente para la disolución del policarbonato. Mediante el subsiguiente secado de la tinta, los disolventes deben evaporarse por completo en la medida de lo posible, es decir, hasta casi el 100% y, por consiguiente, no tienen propiedades formadoras de película alguna. Sin embargo, en el caso de la presente invención se emplean monómeros reticulables que deben también disolver al policarbonato, pero que permanecen, en el mejor de los casos, en un 100% en la tinta, de modo que tienen una influencia decisiva sobre las propiedades de la tinta curada y afectan de manera decisiva a las propiedades de la película. La volatilidad de los monómeros curables por radiación debería encontrarse preferiblemente por debajo del 5%, de manera muy particularmente preferida por debajo del 1%.

Por ejemplo, sin estar limitados a ellos, como monómeros reticulables pueden utilizarse (met)acrilato de isobornilo (IBO(M)A), (met)acrilato de 2-feniletilo (PE(M)A), etoxiacrilatos de 2-fenilo 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 iso-decilo, acrilato de iso-octilo, 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, di(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), hexa-acrilato de dipentaeritrita (DPHA), diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), penta-acrilato de dipentaeritrita (DiPEPA), triacrilato de pentaeritrita (PETIA), tetra-acrilato de pentaeritrita (etoxilado), tetra-acrilato de ditrimetilpropano, triacrilato de trimetilpropano (TMPEOTA), diacrilato de triclodecandimetanol (TCDDMDA), penta-acrilato de dipenta-eritrita, acrilatos de uretano monofuncionales de bajo peso molecular, epoxiacrilatos de bajo peso molecular, metacrilato de hidroxipropilo (HPMA).

Del listado que antecede son muy particularmente preferidos (met)acrilato de 2-feniletilo (PE(M)A), acrilatos de 2-feniletotoxi etoxilados, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo (EOEOEA), metacrilato de metilo (MMA), diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA).

Además, en calidad de monómeros reticulables pueden utilizarse diferentes éteres vinílicos tales como, p. ej., sin estar limitados a los mismos, dietilenglicoldiviniléter, (DVE-2) o trietilenglicoldiviniléter (DVE-3).

Ejemplos, sin estar limitados a los mismos, para los compuestos con un enlace etilénicamente insaturado son N-vinilpirrolidona (NVP), N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida (NVF) o acrilmorfolina (ACMO). Por motivos de salud conocidos debería en este caso renunciarse, en la medida de lo posible, al uso de N-vinilpirrolidona (NVP).

En general, al aglutinante para tintas o barnices de impresión se añaden uno o varios monómeros adicionales curables por UV o curables por radiación. En el caso de estos monómeros curables por UV, que son asimismo curados, puede tratarse de los monómeros curables por UV explicados arriba en relación con la disolución de copolicarbonato. La cantidad total de monómeros curables por UV asciende, por lo general, a 1-99% en peso, preferiblemente a 25 hasta 85% en peso, en particular a 50 hasta 85% en peso.

El proceso de la reticulación de los monómeros tiene lugar, por ejemplo, a través de curado por UV, curado por LED o curado por haces de electrones. Estos son ya conocidos de la bibliografía y en otras diferentes aplicaciones tales como, por ejemplo, en la impresión de medios acumuladores ópticos, son estado conocido de la técnica.

El proceso del curado por radiación puede combinarse mediante la presente invención con sus ventajas descritas con el proceso de la técnica en molde, en especial la técnica de inserción en molde.

Preferiblemente, a la tinta de impresión o al barniz de impresión no se agrega disolvente orgánico volátil alguno. A pesar de ello, en casos excepcionales puede agregarse disolvente volátil con el fin optimizar la tinta de impresión o el barniz de impresión para aplicaciones especiales. También mediante la adición de aditivos pueden introducirse por arrastre en la tinta pequeñas cantidades de disolventes, dado que una pluralidad de los principios activos adquiribles en el comercio están disueltos en disolventes, o son diluidos por éstos. En la tinta de impresión o el barniz de impresión deberían emplearse, como máximo, 10%, preferiblemente como máximo 5% de disolventes orgánicos volátiles. Sin embargo, de manera particularmente preferida, se renuncia al uso de los disolventes orgánicos volátiles.

Además, la tinta de impresión o el barniz de impresión puede contener, adicionalmente al policarbonato utilizado, al menos otra resina. Las resinas pueden elegirse de una gran pluralidad de resinas. Ejemplos son, sin limitarse a los mismos: 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 & Haas 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 & Haas); copolímeros de metacrilato de butilo (p.ej. Degalan LP 65/12, Degalan LP 68/04 de Röhm GmbH & Co KG, Kirschenallee); resinas epoxídicas líquidas (p.ej. Polypox E 064 de UPPC AG, Schemmerbergerstr. 39, D-88487 Mietingen, resina Rütapox 0164 de Bakelite AG, Araldit GY 250 de Vantico); resinas de poliésteres insaturadas (p.ej. Haftharz LTH de Degussa Chemiepark Mari, Paul-Baumann-Str. 1, 45764 Mari); resinas de poliésteres saturadas (Dynapol L 912, Dynapol L 952 de Degussa). Resinas adicionales de este tipo pueden presentarse, por ejemplo, en una cantidad de 0 a 50% en peso de peso seco, referido a la masa total de la tinta o del barniz, preferiblemente de 0 a 20% en peso, de manera particularmente preferida de 0 a 5% en peso, con el fin de optimizar determinadas propiedades tales como, p. ej., la adherencia. No obstante, en relación con la cantidad a añadir de estas resinas pasivas o inertes adicionales, las cuales se delimitan químicamente del policarbonato utilizado como resina principal, se ha de tener en cuenta que, por norma general, refuerzan el riesgo del arrastre por lavado de la tinta durante la inyección posterior.

Las tintas o barnices de acuerdo con la invención contienen preferiblemente al menos un fotoiniciador, habitualmente dos y, posiblemente tres o más fotoiniciadores, con el fin de iniciar el curado en superficie y en profundidad (reticulación) de la tinta con luz UV. Se prefieren fotoiniciadores con una tendencia a la migración y volatilidad lo más escasas posible con el fin de evitar fenómenos tales como una desestratificación de la tinta del género inyectado. Además, los fotoiniciadores utilizados deberían mostrar una tendencia lo más escasa posible al amarilleamiento, con el fin de que no se modifique y/o falsee el color de la pieza componente.

Éstos pueden elegirse de los fotoiniciadores utilizados en tintas y barnices de impresión curados por UV, etc. Por ejemplo, sin estar limitados a ellos, 1-hidroxyciclohexilacetofenona (Irgacure® 184 de Ciba Spezialitätenchemie AG, Klybeckstrasse 141, Apartado Postal, 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), α -dimetoxi- α -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-trimetilbenzoi)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-trimetilbenzoi)fenilfosfinato de etilo (TPO-L de BASF) y benzoformiato de metilo (MBF de Lambson).

La cantidad añadida depende intensamente de la elección del proceso de impresión y del tipo de los fotoiniciadores utilizados.

La cantidad total del fotoiniciador asciende, por lo general, a 1 hasta 20% en peso, preferiblemente a 2 hasta 10% en peso, de manera particularmente preferida a 3-7%, referido a la masa total de la tinta de impresión o del barniz de impresión.

Adicionalmente, también pueden emplearse co-iniciadores tales como aminas (p.ej. MDEA de BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Straße 38, 67056 Ludwigshafen) o acrilatos modificados con aminas (p.ej. Ebecryl P115, Ebecryl 7100 de Surface Specialities UCB; Actilane 705, Actilane 715, Actilane 755 de Akzo Nobel Resins bv., Verkaufsbüro Deutschland, Industriestr. 8. 46446 Emmerich; Laromer PO 94 F, Laromer LR 8869 de BASF; Craynor 503, Craynor 550 de Cray Valley; Photomer 4775F de Cognis) en cantidades de 0,5 a 20 % en peso, referido a la masa total de la tinta de impresión o del barniz de impresión en función del proceso de impresión y del tipo de fotoiniciadores utilizados.

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

También puede estar contenido en la tinta de impresión o barniz de acuerdo con la invención un espesante y, asimismo, puede elegirse a partir de materiales habituales, utilizados para este fin en tintas de impresión y/o barnices de impresión. A ellos pertenecen, por ejemplo, sin estar limitados a ellos, ácido silícico pirógeno, silicatos estratificados tratados posteriormente con metacrililano y modificados en la estructura, y derivados del aceite de ricino, así como disoluciones de ureas modificadas o amidas del ácido polihidroxicarboxílico. La cantidad empleada de espesante o espesantes se encuentra habitualmente en el intervalo de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 0,5 a 5% en peso y, en particular, de 1,5 a 3% en peso, referida a la masa total de la tinta de impresión o del barniz de impresión.

En general, la tinta de impresión o barniz de acuerdo con la invención contiene también un desespumante y/o un agente de igualación. Los desespumantes pueden elegirse, p. ej., sin estar limitados a ellos, de acrilatos modificados o copolímeros de acrilato modificados, pero también a partir de compuestos con contenido en silicona. Agentes de igualación comprenden, por ejemplo, poliacrilatos y polisiloxanos modificados.

Por lo general, no obstante en función del proceso de impresión y de los tipos de desespumantes y/o agentes de igualación utilizados, se emplean en una cantidad de 0,1 a 2,5% en peso, referido a la masa total de la tinta de impresión o del barniz. Un uso preferido lo encuentran en el caso de los desespumantes y agentes de igualación productos exentos de silicona con el fin de evitar una migración de estos compuestos y la desestratificación, con ello posible, del género inyectado de la tinta.

En calidad de estabilizadores se utilizan, sin estar limitados a ellos, preferiblemente Genorad 16 de la razón social Rahn y Fluorstab UV2 de la razón social Kromachem, 10, Park Industrial Centre, Tolpits Lane, Watford, Hertfordshire WD1 8SP, Reino Unido.

La tinta de impresión o el barniz de impresión de acuerdo con la invención puede comprender uno o varios materiales de carga. Estos materiales de carga se emplean para reducir el precio y con el fin de optimizar las propiedades de flujo de la tinta de impresión y/o del barniz de impresión.

La naturaleza de los materiales de carga no es particularmente crítica. Pueden elegirse de materiales de carga habituales utilizados en tintas de impresión tales como, por ejemplo, sin estar limitados a ellos, caolín, sulfato de bario (en forma precipitada como Blanc fixe), carbonato de calcio, sulfuro de zinc, tierra de silicio, talco, silicato de aluminio, hidróxido de aluminio y/o ácido silícico. La cantidad de material de carga empleado se encuentra, por lo general, en el intervalo de 0 a 50% en peso, preferiblemente de 0 a 30% en peso, p. ej. 20% en peso, referido a la masa total de la tinta de impresión o del barniz.

En el caso de los pigmentos que están preferiblemente contenidos en la tinta de impresión de acuerdo con la invención, se puede tratar de pigmentos arbitrarios. Se pueden utilizar, p. ej., sin estar limitados a ellos, dióxido de titanio, sulfuro de zinc, pigmento negro de carbono, amarillo azodiarilo, amarillo isoindol, naranja de diarilida, magenta de quinacridona, rojo de dicetopirrol, azul cobre de ftalocianina, verde cobre de ftalocianina, violeta de dioxazina y óxido de dicetometal.

Un listado ciertamente muy completo de otros pigmentos a emplear se encuentra en Colour Index International, Cuarta edición Online, 2001, publicado por Society of Dyers and Colourists en unión con American Association of Textile Chemists and Colorists.

También se pueden emplear pigmentos de efecto tales como, sin estar limitados a ellos, mica revestida con óxido metálico y pigmentos metálicos. La cantidad de pigmento de color asciende habitualmente a 1 hasta 50% en peso, preferiblemente a 3 hasta 45% en peso, referido al peso de la tinta de impresión, en función del tipo de pigmento, del poder de cubrición deseado y del proceso de impresión elegido. El pigmento blanco se emplea habitualmente en una cantidad de 20 a 50% en peso, preferiblemente de 25 a 45% en peso. Los pigmentos de color se emplean, por norma general, en una cantidad de 1 a 20% en peso, en función del tipo y de la tonalidad así como del proceso de impresión utilizado. Mica revestida con óxido metálico y pigmentos metálicos se emplean, por norma general, en una cantidad de 1 a 20% en peso, en función del tipo y de la tonalidad así como del proceso de impresión utilizado. Todos los pigmentos utilizados deben ser muy estables a la temperatura y no descomponerse, sublimarse ni modificar la tonalidad por la temperatura resultante durante la inyección posterior.

Para mejorar las propiedades de color pueden añadirse, además, ceras. Ceras adecuadas se pueden adquirir en el comercio. Entran en consideración, en particular, las ceras seguidamente indicadas, mencionándose a modo de ejemplo a las ceras respectivas los productos adquiribles en el comercio; la fuente de adquisición respectiva se encuentra indicada entre paréntesis:

- Ceras de polietileno:
- 5 Ceraflour 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)
- Ceras de polietileno modificadas
- 10 Ceraflour 961 (Byk-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)
- 15 Compuestos de polímero-ácido silícico
Deuteron MM 659 (Deuteron GmbH; in den Ellern 2; 28832 Achim Alemania)
- Ceras de poliolefina micronizadas
- 20 Micro Wax DM (Finma-Chemie GmbH, Theodor-Heuss-Strasse 5; 61191 Rosbach Alemania)
Micro Wax HTDM (Firma-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
- 25 Ceraflour 980 (Byk-Cera; Danzigweg 23; 7418 EN Deventer Holanda)
Ultraglides UV 701 (Krahn-Chemie GmbH; Grimm 10; 20457 Hamburgo Alemania)
Shamrock ST-3 (Shamrock; Heesterveldweg 21; 3700 Tongeren Bélgica)
- Ceras de politetrafluoroetileno/polietileno micronizadas
- 30 Ceraflour 968 (Byk-Cera; Danzigweg 23; 7418 EN Deventer Holanda)
Ceraflour 996 (Byk-Cera; Danzigweg 23; 7418 EN Deventer Holanda)
- Ceras de amida
- 35 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
- 40 Ceraflour 4RC 1165 (Byk-Cera; Danzigweg 23; 7418 EN Deventer Holanda)
Everglide UV 636 25% (Krahn-Chemie GmbH; Grimm 10; 20457 Hamburgo Alemania)
- 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)
- 45 Ceras de ésteres micronizadas con grupos reactivos por UV
Ceridust TP 5091 (Clariant GmbH; Am Unisyspark 1; 65843 Sulzbach Alemania)
- Ceras de parafina
- Polyspers HP (Eastman Chemical Deutschland GmbH; Charlottenstrasse 61; 5114 9 Köln Alemania)
- 50 Ceras de polipropileno
Crayvallack WN-1135 (Lubrizol Coating Additives GmbH; Max Planck Strasse 6; 27721 Ritterhude Alemania)
- Ceras de poliolefina micronizadas por pulverización
- 55 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% hasta 10% en peso, más preferiblemente a 0% en peso hasta 3,0% en peso y, de manera particularmente preferida, a 0-2% en peso, referido al peso de la tinta de impresión o del barniz de impresión.
- 60 A la tinta de impresión o al barniz puede agregarse, antes de la impresión, un inductor de la adherencia en una

cantidad de 0,01 a 20% en peso, preferiblemente, 1-10% en peso, referido al peso de la tinta o del barniz de impresión. En ese caso, se puede tratar de inductores de disolución de isocianato, p. ej. de poliisocianatos alifáticos tales como hexametildiisocianato (HDI), trimetilhexandiisocianato (TMHDI), poliisocianatos cicloalifáticos tales como isoforesina-diisocianato (IPDI), xililendiisocianato hidratado (HXDI) o diisocianatodieciclohexilmetano (HMDI), así como poliisocianatos aromáticos tales como toluilendiisocianato (TDI), xililendiisocianato (XDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI) o diisocianato difenilmetano (MDI). Productos adquiribles en el comercio son, p. ej., Desmodur E41 o Desmodur N 75 (Bayer). También pueden emplearse poliimidas tales como polietilenimidas, policarbodiimidas. Otros inductores de la adherencia son inductores de la adherencia de silano tales como alquilsilanos, vinilsilanos, metacriloxisilanos, epoxisilanos, aminosilanos, urea-silanos, clorosilanos e isocianato-silanos, así como aminosilanos tales como, por ejemplo, *gamma*-aminopropiltriethoxisilano, *gamma*-aminopropiltrimetoxisilano, *N*-beta-(aminoetil)-*gamma*-aminopropiltrimetoxisilano, bis(*gamma*-trimetoxisililpropil)-amina, *N*-fenil-*gamma*-aminopropiltrimetoxisilano y *N*-beta-(aminoetil)-*gamma*-aminopropilmetildimetoxisilano, e isocianato-silanos tales como *gamma*-isocianatopropiltriethoxisilano.

Procesos de impresión preferidos son serigrafía, serigrafía rotativa, impresión digital, impresión flexográfica, tipografía, impresión offset e impresión en huecogrado. De manera particularmente preferida se utiliza la serigrafía.

Sustratos habituales que pueden ser impresos con la tinta de impresión o el barniz de impresión y que pueden utilizarse en el proceso en molde son, entre otros, policarbonato, poliéster pretratado, ABS, PMMA, mezclas de policarbonato/poliéster, mezclas de policarbonato/ABS, sin limitarse a los mismos. Estas láminas son ofrecidas por Bayer Material Science (Bayfol®, Makrolon®, Bayblend®), GE. Structured Products (Lexan®) y Autotype (Autoflex Hiform™, Autoflex XtraForm™). Preferiblemente, en calidad de sustrato se utilizan láminas a base de policarbonatos o mezclas de policarbonatos/poliésteres.

En el caso de los materiales de género de inyección habituales que pueden utilizarse para la inyección posterior de la tinta de impresión o del barniz de impresión, que fueron aplicados sobre la lámina, se trata, en particular, pero no exclusivamente de poliésteres, policarbonatos, poliestireno, ABS y PMMA. Un material preferido para la inyección posterior es policarbonato o diferentes mezclas de policarbonatos.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar a modo de ejemplo la invención y no han de considerarse como limitación.

Ejemplos de realización:

Preparación de policarbonatos adecuados de acuerdo con la invención como agentes aglutinantes:

Policarbonatos a modo de ejemplo de la fórmula (I-h) se prepararon de la siguiente manera:

Policarbonato 1

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 se disuelven con agitación bajo una atmósfera de gas inerte. Luego se agrega una disolución de 1,86 g de fenol en 2500 ml de cloruro de metileno. En la disolución bien agitada se introdujeron a pH 13 a 14 y a 21 hasta 25°C 198 g (2 mol) de fosgeno. Luego se añade 1 ml de etilpiperidina y se continúa agitando todavía durante 45 min. La fase acuosa exenta de bisfenolato se separa, la fase orgánica se lava en condiciones neutras con agua después de la acidificación con ácido fosfórico y se libera de disolvente. El policarbonato mostraba una viscosidad relativa en disolución de 1,255.

Se determinó que la temperatura de transición vítrea del polímero era de 157°C (DSC).

Policarbonato 2

Al igual que para el policarbonato 1, se hizo reaccionar una mezcla a base 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 formar el policarbonato.

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

Se determinó que la temperatura de transición vítrea del polímero era de 167°C (DSC).

Policarbonato 3

Al igual que para el policarbonato 1, se hizo reaccionar una mezcla a base 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 formar el policarbonato.

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

Se determinó que la temperatura de transición vítrea del polímero era de 183°C (DSC).

Policarbonato 4

10 Al igual que para el policarbonato 1, se hizo reaccionar una mezcla a base 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 formar el policarbonato.

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

15 Se determinó que la temperatura de transición vítrea del polímero era de 204°C (DSC).

Policarbonato 5

20 Al igual que para el policarbonato 1, se hizo reaccionar una mezcla a base 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 formar el policarbonato.

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

25 Se determinó que la temperatura de transición vítrea del polímero era de 216°C (DSC).

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

30 Preparación de las tintas de serigrafía de acuerdo con la invención:

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

35 Para ello primeramente se disolvió 20% en peso del agente aglutinante de la razón social Bayer Material Science (policarbonato 4, véase arriba) en 80% en peso de monómero curable por UV 4-(1-oxo-2-propenil)morfolina. Al agente aglutinante disuelto en el monómero 4-(1-oxo-2-propenil)morfolina curable por UV se agregaron otros acrilatos monofuncionales, un diacrilato, fotoiniciadores, agentes de igualación, espesantes y pigmento, se dispersaron previamente con un dispositivo disolvedor y, con ayuda de un molino de tres cilindros o de un molino de perlas se preparó una tinta con una finura de grano de < 10 µm.

40

La invención se describe mediante los Ejemplos 1 y 2 recogidos en las Tablas 1 y 2 sin que se limite a éstos.

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención).

45 Tinta azul para la serigrafía

Tabla 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	9,66
Acrilato de 2-fenoxietilo (Sartomer SR339EU)	6,44
Diacrilatato de tricloclodecandimetanol (Sartomer SR833S)	5,00
Polisiloxano (agente de igualación)	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
Disolución de urea modificada (espesante)	1,00
Sunfast blue 15:3 249-1532 (pigmento)	4,00

5 Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención):

Tinta blanca para la serigrafía

Tabla 2

10

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
Diacrilatato de tricloclodecandimetanol (Sartomer SR833S)	5,00
Polisiloxano (agente de igualación)	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
Disolución de urea modificada (espesante)	1,00
Tiona 595 (pigmento)	90,00

La temperatura de transición vítrea de la tinta de acuerdo con la invención del Ejemplo 1 se determinó a una temperatura de 156°C y a partir del Ejemplo 2 con 88°C (DSC).

15 Para la estratificación de láminas con las tintas de serigrafía de acuerdo con la invención, las tintas de serigrafía de los Ejemplos 1 y 2 se imprimieron con una viscosidad de aprox. 4.000 mPa*s (sistema de cono-placa, a una velocidad de cizalla de 100/s), en cada caso a través de un tejido de serigrafía 150-31 sobre una lámina de policarbonato (Macrofol® DE-4; 375 µm; Bayer Material Science AG) y se curó a una velocidad de 15 m/min con ayuda de lámparas de vapor de mercurio de 2 x 120 W/cm de potencia.

20

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención):

Tinta azul para la serigrafía

25 En la preparación de otra tinta de serigrafía de acuerdo con la invención, se disolvió 30% en peso del agente aglutinante de la razón social Bayer Material Science (policarbonato 5, véase arriba) en 70% en peso de monómero 4-(1-oxo-2-propenil)morfolina curable por UV.

30 Al agente aglutinante disuelto en el monómero 4-(1-oxo-2-propenil)morfolina curable por UV se agregó un diacrilatato, fotoiniciadores, agentes de igualación, espesantes y pigmento, se dispersó previamente con un dispositivo disolvedor y, con ayuda de 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 recogido en la Tabla 3, sin limitarla a ésta.

35

Tabla 3

Materia prima	Porcentaje en peso
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 triciclododecandimetanol (Sartomer SR833S)	10,00
Polisiloxano (agente de igualación)	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
Disolución de urea modificada (espesante)	1,00
Sunfast blue 15:3 249-1532 (pigmento)	4,00

5 Se determinó que la temperatura de transición vítrea de la tinta de acuerdo con la invención del Ejemplo 3 era de 160°C (DSC).

10 Para la estratificación de una lámina con las tinta de serigrafía de acuerdo con la invención, la tinta de serigrafía se imprimió con una viscosidad de aprox. 4.000 mPa*s (sistema de cono-placa, a una velocidad de cizalla de 100/s), en cada caso a través de un tejido de serigrafía 150-31 sobre una lámina de policarbonato (Macrofol® DE-4; 375 µm; Bayer Material Science AG) y se curó a una velocidad de 15 m/min con ayuda de lámparas de vapor de mercurio de 2 x 120 W/cm de potencia.

Los siguientes Ejemplos 4 a 7 se llevaron a cabo con fines comparativos:

15 Ejemplo comparativo 4

Tinta de UV para la serigrafía gráfica

20 Una tinta de serigrafía adquirible en el comercio con la composición conforme a la Tabla 4, que contenía un poliácrlato en calidad de agente aglutinante, se imprimió, tal como se describe para los Ejemplos 1 y 2, sobre una lámina de policarbonato (Macrofol® DE-4; 375 µm; Bayer Material Science AG) y se curó.

Tabla 4: Tinta UV para la serigrafía gráfica

Materia prima	Porcentaje en peso
Copolímero de MMA	17,50
1-etenilazepan-2-ona	9,00
Acrilato de isobornilo	35,00
Acrilato de 2-fenoxietilo (Sartomer SR339EU)	6,00
Polisiloxano (agente de igualación)	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
Sunfast blue 15:3 249-1532 (pigmento)	4,00
Sulfato de bario (Sachtleben Blanc Fixe micro)	20,00

25 Ejemplo comparativo 5:

Tinta de UV para la serigrafía gráfica

30 Una tinta de serigrafía adquirible en el comercio con la composición conforme a la Tabla 5, que contenía un poliácrlato distinto al del Ejemplo comparativo 4 en calidad de agente aglutinante, se imprimió, tal como se describe para los Ejemplos 1 y 2, sobre una lámina de policarbonato (Macrofol® DE-4; 375 µm; Bayer Material Science AG) y se curó.

35 Tabla 5: Tinta UV para la serigrafía gráfica

Materia prima	Porcentaje en peso
Copolímero de MMA	29,00
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 igualación)	1,00
Óxido de fenil-bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina (fotoiniciador)	0,90
1-hidroxyciclohexilfenilcetona (fotoiniciador)	7,00
Sunfast blue 15:3 249-1532 (pigmento)	4,00
Sulfato de bario (Blanc Fixe micro)	13,10

Ejemplo comparativo 6:

Tinta de UV para la serigrafía gráfica

- 5 Una tinta de serigrafía adquirible en el comercio con la composición conforme a la Tabla 6, que contenía un acrilato de poliuretano en calidad de agente aglutinante, se imprimió, tal como se describe para los Ejemplos 1 y 2, sobre una lámina de policarbonato (Macrofol® DE-4; 375 µm; Bayer Material Science AG) y se curó.

10 Tabla 6: Tinta UV para la serigrafía gráfica

Materia prima	Porcentaje en peso
Acrilato de poliuretano	46,00
1-etenilazepan-2-ona	9,00
Acrilato de isobornilo	22,00
Polisiloxano (agente de igualación)	1,00
Isopropiltioxantona (fotoiniciador)	1,00
2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-(morfolinil)-1-propanona (fotoiniciador)	2,00
Sunfast blue 15:3 249-1532 (pigmento)	4,00
Sulfato de bario (Blanc Fixe micro)	15,00

Ejemplo comparativo 7:

- 15 Tinta de UV para el proceso en molde

Una tinta de serigrafía adquirible en el comercio de la razón social Coates (Decomold™) que, en calidad de agente aglutinante contenía un copolímero con una cadena principal de policarbonato alifática y cadenas laterales de acrilato de uretano oligómeras, se imprimió, tal como se describe para los Ejemplos 1 y 2, sobre una lámina de policarbonato (Macrofol® DE-4; 375 µm; Bayer Material Science AG) y se curó.

Ejemplo 8

Resultados de los ensayos de conformación:

- 25 Las láminas estratificadas (materiales estratificados) preparadas conforme a los Ejemplos 1 a 7 se sometieron a ensayo en cuanto a su capacidad de conformación tal como se describe en lo que sigue.

30 Los ensayos de conformación se llevaron a cabo en una máquina de conformación a alta presión SAMK 360 (máquina de conformación HPF), año de construcción 2000 de la razón social Niebling. Para la valoración de las propiedades de conformación, los ensayos se llevaron a cabo con una herramienta de caldeo-ventilación-mezcla. Las medidas de la pieza componente ascendían a aprox. 190 x 120 mm con diferentes taladros, con el fin de valorar el estiramiento.

- 35 La temperatura de la herramienta se encontraba en 100°C. Antes de la conformación, las láminas se precalentaron en una zona calefactora. El tiempo de calentamiento se encontraba en todos los ensayos en 16 s, lo que proporcionaba una temperatura de la lámina de aprox. 150-160°C. Para la valoración se conformaron consecutivamente en cada caso 5 láminas procedentes de los ejemplos respectivos. La valoración se llevó a cabo visualmente y los resultados se recopilan en la Tabla 7.

40

Tabla 7

Ejemplo	Conformación HPF	Estiramiento	Valoración (conformación/estiramiento)
Nº 1	en orden	en orden	+ / +
Nº 2	en orden	en orden	+ / -
Nº 3	en orden	en orden	+ / +
Nº 4	en orden	en orden	+ / +
Nº 5	en orden	grietas	+ / -
Nº 6	en orden	fuertes grietas	+ / -
Nº 7	se pega a 80°C	en orden	- / +

Los resultados demostraron que, aparte de los materiales estratificados que se prepararon con el empleo de la tinta de acuerdo con la invención, solamente el material estratificado del Ejemplo comparativo 4 podía ser conformado y estirado, sin deteriorar con ello todo el material estratificado o a la capa de tinta.

Ejemplo 9:

Resultados de los ensayos de inyección posterior:

Las láminas producidas conforme a los Ejemplos 1 a 7, estratificadas y conformadas conforme al Ejemplo 8 (materiales estratificados) se sometieron a ensayo en cuanto a su aptitud para la inyección posterior tal como se describe en lo que sigue. Para la valoración en el proceso de inyección posterior de láminas (FIM = Film Insert Molding) pudieron utilizarse las mismas láminas que las del ensayo de conformación.

Los ensayos se llevaron a cabo en una máquina de colada por inyección de la firma Arburg. La Arburg Allrounder 570 C tiene una presión de cierre de máx. 200 to y es del año de construcción 2003. Las distintas láminas se inyectaron posteriormente con PC/ABS a 260°C. El tiempo de carga se encontraba en 2 s, y la presión de inyección se midió con 1000 bar. La temperatura de la herramienta se ajustó conforme a la norma a 60°C. La herramienta dispone de una tobera de canal caliente, la cual conduce a través de un distribuidor frío al material sintético a través de muñones auxiliares a la cavidad del molde. En este caso, resultan temperaturas elevadas y cizallas que pueden extraer por lavado en parte la tinta impresa.

A continuación, en un ensayo de extracción manual se valoró la adherencia del material sintético inyectado posteriormente a la tinta.

La valoración se llevó a cabo visualmente y los resultados se recopilan en la Tabla 8.

Tabla 8

Ejemplo	Extracción por lavado	Adherencia	Valoración (extracción por lavado/adherencia)
Nº 1	ninguna	buena	+ / +
Nº 2	ninguna	buena	+ / +
Nº 3	ninguna	buena	+ / +
Nº 4	intensa extracción por lavado	ninguna	- / -
Nº 5	ninguna	escasa	+ / -
Nº 6	ninguna	ninguna	+ / -
Nº 7	ninguna	ninguna	+ / -

Los resultados demostraron que solamente los materiales estratificados que fueron preparados con el empleo de la tinta de acuerdo con la invención podían ser inyectados posteriormente, tanto sin extracción por lavado de la capa de tinta como también con una buena adherencia entre la capa estratificada y el material inyectado posteriormente, con un material termoplástico.

Ejemplo 10:

Resultados del ensayo climatológico:

Con el fin de obtener una valoración más amplia en relación con la adherencia entre la lámina impresa (material estratificado) y el material inyectado posteriormente, las piezas moldeadas del Ejemplo 9 se expusieron a un almacenamiento en condiciones climatológicas. En este caso, los exámenes se llevaron a cabo en un armario

climatizado de la razón social Weiss, año de construcción 1989, bajo las siguientes condiciones:

Temperatura: 80°C

Humedad del aire: 85%

Tiempo de almacenamiento: 1,00 h.

A continuación, las láminas fueron valoradas visualmente y, asimismo, se llevó a cabo un ensayo de extracción manual. Los resultados están recogidos en la Tabla 9

Tabla 9

Ejemplo	Aspecto	Adherencia	Valoración (aspecto/adherencia)
Nº 1	en orden	buena	+ / +
Nº 2	en orden	buena	+ / +
Nº 3	en orden	buena	+ / +
Nº 4	no examinado	no examinada	Ninguna
Nº 5	intensas ampollas	ninguna	- / -
Nº 6	intensas ampollas	ninguna	- / -
Nº 7	ampollas	ninguna	- / -

Los resultados demostraron que solamente los materiales estratificados que fueron preparados con el empleo de la tinta de acuerdo con la invención presentaban, después del almacenamiento en condiciones climatológicas, todavía un buen aspecto y una buena adherencia. Los ejemplos comparativos presentaban la formación de ampollas y ya no mostraban adherencia alguna.

* Los materiales estratificados conforme al Ejemplo comparativo 4 ya no se sometieron a ensayo en el almacenamiento en condiciones climatológicas, ya que los resultados conforme al Ejemplo 9 eran demasiado malos para un almacenamiento prolongado en condiciones climatológicas, dispuesto a continuación.

Valoración general:

Si se consideran los resultados de los Ejemplos 8-10, es decir, para toda la cadena del proceso de la conformación e inyección posterior de las láminas impresas (materiales estratificados), se manifestó el siguiente cuadro global para los ejemplos:

Tabla 10

Ejemplo	Conformación	Inyección posterior	Examen climatológico	Valoración
Nº 1	en orden	en orden	en orden	+
Nº 2	ligeras grietas	en orden	en orden	+
Nº 3	en orden	en orden	en orden	+
Nº 4	en orden	extracción por lavado	no examinado	-
Nº 5	grietas	escasa adherencia	ampollas	-
Nº 6	grietas	ninguna adherencia	ampollas	-
Nº 7	se pega	ninguna adherencia	ampollas	-

Para los materiales estratificados de los Ejemplos 1 a 3 que se prepararon con el empleo de la tinta de acuerdo con la invención, se observó una buena aptitud para la conformación, aptitud para el estiramiento en el caso de esta conformación previa y una aptitud para la inyección posterior. La adherencia del material de inyección posterior con la lámina impresa (el material estratificado de acuerdo con la invención) era bueno tanto inmediatamente después de la inyección posterior como también después de almacenamiento en la cámara de condiciones climatológicas y, además, no se pudo observar ningún tipo de extracción por lavado de la tinta. Los Ejemplos comparativos 4 a 7 mostraron en parte ya en la conformación claras debilidades en relación con una formación significativa de grietas en la capa de tinta o el pegado de todo el material estratificado en la herramienta de conformación. En la inyección posterior y el almacenamiento en condiciones climatológicas, todos los Ejemplos comparativos mostraron una intensa extracción por lavado de la tinta a partir de la capa de tinta o ninguna hasta una insuficiente adherencia entre la lámina estratificada y el material de inyección posterior.

Ejemplo 11:

En la Tabla 11 se recogieron otros ejemplos para tintas adecuadas con una tonalidad azul para diferentes procesos de impresión, sin que se limite a ellos

5

Tabla 11

Ejemplo de tintas azules para diferentes procesos de impresión				
Materia prima	Serigrafía	Serigrafía rotativa	Flexografía	Impresión digital
Policarbonato 4 (30%) en 4-(1-oxo-2-propenil)morfolina (70%)		31,00	15,40	5,00
Policarbonato 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-popenil)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
Desespumante acrilado, exento de silicona		2,50	2,50	
Solsperse 5000		0,10	0,40	0,05
Solsperse 39000		0,40	1,60	0,20
Disolución 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-trimetilbenzoi)-fosfina		7,50	7,50	7,50
Óxido de fenil-bis-(2,4,6-trimetilbenzoi)-fosfina	0,90			
Sunfast blue 15:3 249-1532	4,00	4,00		
Azul Hostaperm B2G			15,00	1,65

REIVINDICACIONES

1.- Tinta de impresión o barniz de impresión, que contiene:

- en calidad de agente aglutinante, al menos un policarbonato aromático no curable por radiación, a base de un dihidroxidifenilcicloalcano germinal disustituido y

- en calidad de disolvente, al menos un monómero curable por radiación. elegido del grupo siguiente: acrilatos, metacrilatos, viniléteres, compuestos nitrogenados con un doble enlace etilénico, caracterizado porque el policarbonato está disuelto en el disolvente, y el disolvente, después del curado, está ligado en la tinta de impresión o en el barniz de impresión en una forma químicamente reticulada.

2.-Tinta de impresión o barniz de impresión según la reivindicación 1, caracterizado porque los monómeros curables por radiación son una mezcla de monómeros a base de monómeros diferentes, o porque exclusivamente está previsto un tipo de monómeros curables por radiación para disolver el policarbonato.

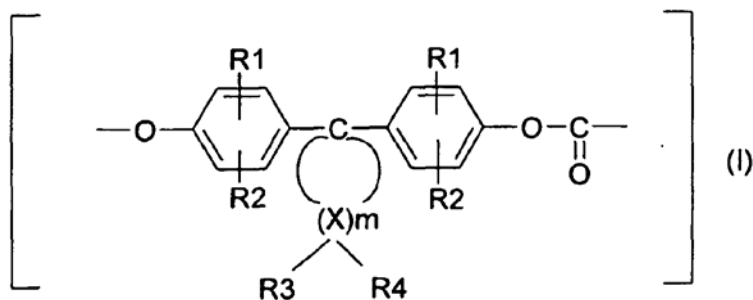
3.- Tinta de impresión o barniz de impresión según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque los monómeros curables por radiación son curables por UV y/o haces de electrones.

4.- Tinta de impresión o barniz de impresión según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la tinta de impresión o el barniz de impresión contiene fotoiniciadores.

5.- Tinta de impresión o barniz de impresión según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la tinta de impresión o el barniz de impresión es estable a altas temperaturas y flexible.

6.- Tinta de impresión o barniz de impresión según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el policarbonato es termoplástico.

7.- Tinta de impresión o barniz de impresión según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el policarbonato presenta un peso molecular M_w (media ponderal) de al menos 10.000, y/o contiene unidades de estructura carbonato bifuncionales de la fórmula (I),



en donde 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,

R^3 y R^4 , seleccionables individualmente para cada X, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo C_1-C_6 y

X carbono,

con la condición de que en al menos un átomo X, R^3 y R^4 signifiquen al mismo tiempo alquilo.

8.- Tinta de impresión o barniz de impresión según la reivindicación 7, caracterizado porque el policarbonato contiene al menos 30% en moles de la unidad estructural carbonato bifuncional de la fórmula (I).

9.- Tinta de impresión o barniz de impresión según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el policarbonato presenta un peso molecular M_w (media ponderal) de 10.000 a 300.000.

10.- Tinta de impresión o barniz de impresión según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la tinta de impresión o el barniz de impresión comprende al menos una resina adicional y/o al menos un aditivo y/o al menos un material de carga y/o al menos un pigmento y/o al menos una cera y/o al menos un inductor de la adherencia adicional.

- 11.- Tinta de impresión o barniz de impresión según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura de reblandecimiento de la tinta de impresión o del barniz de impresión curado por radiación es < 230°C, preferiblemente < 180°C.
- 5 12.- Tinta de impresión o barniz de impresión según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el policarbonato no es curable mediante curado por radiación.
- 10 13.- Uso de una tinta de impresión o de un barniz de impresión según una de las reivindicaciones precedentes para la serigrafía, para la impresión offset, para la serigrafía rotativa, para la impresión digital, para la impresión flexográfica o para la impresión por chorro de tinta.