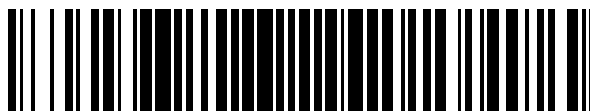


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 239**

51 Int. Cl.:

**B41M 1/18**

(2006.01)

**B41M 7/00**

(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09161222 .6**

96 Fecha de presentación: **27.05.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2133210**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2009**

54 Título: **Método para imprimir y decorar con tintas curables mediante haz de electrones**

30 Prioridad:  
**09.06.2008 US 135438**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.11.2012**

73 Titular/es:  
**IDEON LLC (100.0%)**  
**249 HOMESTEAD ROAD**  
**HILLSBOROUGH NJ NEW JERSEY 088, US**

72 Inventor/es:  
**LAKSIN, MIKHAIL y**  
**CHATTERJEE, SUBHANKAR**

74 Agente/Representante:  
**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 391 239 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método para imprimir y decorar con tintas curables mediante haz de electrones

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un método para imprimir y decorar materiales, especialmente para imprimir y decorar materiales de envasado, tales como papel, cartón, metales, y diversas películas poliméricas flexibles y rígidas, mediante exposición a haz de electrones de múltiples capas de tintas curables, que no cambian sustancialmente la viscosidad durante el proceso de impresión. Las tintas están esencialmente libres de componentes volátiles, tales como disolventes orgánicos, disolventes inorgánicos, agua y fracciones de bajo peso molecular, antes, durante y después de la exposición a irradiación de haz de electrones.

Descripción de la técnica relacionada

- 15 Los procedimientos de impresión y decoración de múltiples colores usados en la fabricación de materiales de envasado requieren típicamente la impresión secuencial de capas de tinta de un solo color. Cuando se desea la reproducción de imágenes de gran calidad, es importante evitar mezclar una capa de tinta previamente aplicada con una capa de tinta aplicada posteriormente. Tal mezclamiento de las capas conduce típicamente a defectos visuales de la imagen impresa. La técnica de impresión ha resuelto este problema de muchas maneras. La manera habitual para evitar el mezclamiento indeseable de colores es secar o curar cada capa de tinta aplicada antes de la aplicación de nueva capa de tinta. Este método, aunque eficaz, sufre una desventaja importante por cuanto requiere un secado completo después de la aplicación de cada capa de tinta consecutiva. El secado requiere energía y tiempo para su consecución. Como resultado, la productividad se reduce, y aumentan los costes de producción. Una alternativa al secado se puede encontrar en la impresión flexográfica con tintas curables mediante radiación ultravioleta (UV). Las tintas de UV están libres de diluyentes volátiles, y cada capa de tinta se cura individualmente antes de aplicar capas de tinta consecutivas. Durante este proceso, cada capa de tinta sufre un cambio significativo de viscosidad, desde una viscosidad relativamente baja de 0,5-2,0 Pa\*s (500-2000 cps) a la de una viscosidad indefinidamente elevada (polímero sólido). Este proceso permite una impresión estable de buena calidad, pero requiere la introducción de monómeros acrilados de peso molecular bajo y fotoiniciadores volátiles de peso molecular bajo. Tal tecnología no es muy adecuada para los requisitos de bajo olor y migración del envasado de alimentos y/o fármacos. La patente U.S. 6.772.683 introduce un procedimiento de atrapamiento en húmedo de capas secuenciales, en las que tintas flexográficas curables por energía contienen 5% a 50% de diluyentes volátiles, tales como agua. La pérdida de agua a través de la evaporación conduce al desarrollo de viscosidad y gradientes de pegajosidad entre las capas de tinta aplicadas previamente y las capas de tinta siguientes. Incluso una pequeña pérdida de agua, por ejemplo una pérdida de 5% de agua, puede provocar un incremento de 10 veces en la viscosidad durante el proceso de impresión. Una desventaja importante de este procedimiento es que la pérdida continua de agua durante el proceso de impresión también conduce a inestabilidad reológica de la tinta de impresión durante todo el ciclo de impresión, que puede durar tanto como 6-8 horas o más. Estos cambios reológicos (mayor viscosidad, pérdida de flujo) crean problemas tales como agotamiento de la tinta, fuga y empañamiento. El suministro de esta tinta a la superficie de impresión requiere un aparato muy sofisticado y caro, con múltiples bombas y controles de viscosidad.

- 40 El documento DE 197 16 261 se refiere a un procedimiento para la producción de impresiones de color decorativas. Un papel decorativo se produce mediante un procedimiento de impresión que usa al menos dos colores diferentes que tienen una viscosidad elevada que se proporciona en un procedimiento de polimerización.

El papel es de cierto peso, y la superficie se reviste con una laca de una película. El uso de la tinta de alta viscosidad proporciona un símbolo de impresión de contraste elevado, y presenta una superficie impermeable.

- 45 El documento US 5.690.028 se refiere a un método de atrapamiento en húmedo y a un aparato para impresión curada por radiación de baja viscosidad. En primer lugar, se alimenta un sustrato alrededor de un cilindro de impresión central que gira de manera que el sustrato pasa sucesivamente a través de al menos un rodillo frontal y una pluralidad de estaciones de entintado. A continuación, la tinta en cada estación de entintado se aplica al sustrato, haciendo que la temperatura de la tinta disminuya y aumente la viscosidad. Después, el sustrato entintado, al que se le ha hecho pasar a través de todas las estaciones de entintado, se cura en una estación de curado.

- 50 En la impresión *offset* litográfica, las tintas se formulan inicialmente libres de diluyentes volátiles, pero debido al mezclamiento con disoluciones humectantes, es necesario que mantengan una hidrofilia del área sin imagen en la plancha de impresión litográfica. Como resultado, las tintas litográficas siempre contienen entre 5% y 15% de agua (disolución humectante) que cambia de forma descontrolada la viscosidad, dependiendo del estado de la emulsión formada entre la tinta y la disolución humectante. Estas variaciones de la viscosidad hacen a la impresión *offset* litográfica de imágenes de múltiples colores bastante desafiante y difícil de controlar. Existe claramente la necesidad de un método de impresión y de decoración simple que permitiera aplicar capas secuenciales de tinta que no

cambiasen sustancialmente la viscosidad durante el proceso de impresión de múltiples colores, y no requiera unidades de curado o de secado individuales complicadas y costosas. Tales tintas deberían satisfacer la mayor parte de los requisitos de las aplicaciones de envasado, incluyendo bajo olor y migración, necesarios para fármacos alimentarios u otros artículos que son sensibles a residuos migrables de su envase.

- 5 Existe una gran necesidad de nuevos métodos de impresión y decoración de materiales de envasado que tengan una calidad de imagen visual muy elevada, a la vez que satisfagan una gran idoneidad para uso en estándar con respecto a resistencia de producto y cumplimiento con la Food and Drug Administration (FDA) de los Estados Unidos de América, y otras agencias reguladoras mundiales cuyos requisitos se han establecido para proteger alimentos de la alteración. La técnica de impresión y decoración de envases está dominada por procedimientos de tinta líquida que se basan en el curado o secado de capas de tinta individuales a través de la evaporación de agua o de compuestos orgánicos volátiles. Estos procedimientos consumen una gran cantidad de energía, y a menudo afectan negativamente al medio ambiente debido a la emisión de disolvente de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Muchos intentos para introducir disoluciones curables por energía, procedimientos de flexografía ultravioleta (UV) y por haz de electrones (EB) o procedimientos de impresión lito-offset mediante UV y EB, ayudan a reducir emisiones, pero son procesos de impresión complicados o generan compuestos de bajo peso molecular no aceptables para el envasado de alimentos y fármacos, tales como fotoiniciadores y sus subproductos, que pueden alterar el alimento u otros contenidos mediante migración. Es posible, como sugiere esta invención, imprimir y decorar materiales de envasado con tintas de impresión curables mediante EB que esencialmente no cambian de viscosidad durante todo el proceso de impresión, haciendo el proceso muy robusto y fácil de controlar, y esencialmente libre de cualesquiera compuestos de bajo peso molecular que puedan alterar el olor, el mal sabor del alimento, o migrar desde la película curada. Por lo tanto, según esta invención, se puede lograr un proceso de impresión de múltiples colores mediante la aplicación de capas secuenciales de tintas curables mediante haz de electrones que tienen una viscosidad de alrededor de 5,0 Pa\*s (5000 cps) o mayor, que no cambia sustancialmente durante el proceso de impresión. Estas tintas están esencialmente libres de compuestos orgánicos volátiles de bajo peso molecular, antes, durante y después de la exposición a irradiación de haz de electrones. Después del curado, estas tintas no contienen esencialmente especies migrables en un nivel que supere 50 partes por billón (ppb), como se requiere por la Food and Drug Administration (FDA) de los Estados Unidos de América para materiales de envasado de alimentos. Las tintas curables mediante haz de electrones de la invención son una mezcla de un colorante y un componente etilénicamente insaturado. El procedimiento de la invención se puede usar para imprimir y decorar diversos materiales de envasado.

#### SUMARIO DE LA INVENCION

La invención proporciona un método de impresión que comprende:

- 35 a) aplicar una capa de una primera tinta fluida sobre una superficie de un sustrato, primera tinta fluida la cual comprende una mezcla de al menos un colorante, y al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, primera tinta fluida la cual tiene un máximo de 10% de componentes volátiles; después
- 40 b) aplicar una capa de una segunda tinta fluida sobre la capa de la primera tinta fluida, segunda tinta fluida la cual comprende una mezcla de al menos un colorante, y al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, segunda tinta fluida la cual tiene un máximo de 10% de componentes volátiles; después
- 45 c) opcionalmente, aplicar secuencialmente una capa o más capas adicionales de tinta fluida adicional sobre al menos una capa previa, tinta fluida adicional la cual comprende una mezcla de al menos un colorante, y al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, tinta fluida adicional la cual tiene un máximo de 10% de componentes volátiles; después
- 50 d) opcionalmente, aplicar una capa de una composición de revestimiento sobre al menos una capa previa, composición de revestimiento la cual comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, composición de revestimiento la cual tiene un máximo de 10% de componentes volátiles; y después
- 55 e) exponer simultáneamente dichas capas con radiación de haz de electrones suficiente para hacer que el monómero etilénicamente saturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado en dichas capas se polimerice o reticule de manera que se sequen; en el que la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida, cada tinta fluida adicional, si está presente, y la composición de revestimiento, si está presente, tienen una viscosidad de alrededor de 5,0 Pa\*s (5000 cps) o más; en el que la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida, cada tinta fluida adicional, si está presente, y la composición de revestimiento, si está presente, mantienen un incremento máximo de 10% en la viscosidad antes de la radiación con los haces de electrones.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Las composiciones de tintas curables por haz de electrones son bien conocidas en la técnica. En general, comprenden un colorante y un compuesto etilénicamente insaturado, que tiene uno o más dobles enlaces, preferiblemente dos o más dobles enlaces.

5 Los compuestos etilénicamente insaturados útiles incluyen de forma no exclusiva un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado. Los compuestos etilénicamente insaturados preferidos incluyen de forma no exclusiva un acrilato, un metacrilato, un epoxi, un éster de colofonia, una resina de hidrocarburo, un compuesto vinílico, un compuesto de polivinilpirrolidona, un copolímero que contiene polivinilpirrolidona, un compuesto de estireno-anhídrido maleico, un compuesto uretánico, o sus combinaciones. Estas incluyen epoxi acrilatos, poliéter acrilatos, poliuretano acrilatos, poliéster acrilatos, acrilatos di-  
10 o multifuncionales etoxilados o propoxilados. Entre los materiales que se pueden usar están compuestos orgánicos polifuncionales terminalmente insaturados, incluyendo los poliésteres de ácidos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico y ácido metacrílico y un alcohol polihidroxilado. Los ejemplos de algunos de estos compuestos polifuncionales son los poliácridatos y polimetacrilatos de trimetilolpropano, pentaritról, dipentaritról, etilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, glicerina, sorbitol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol y poliésteres terminados en hidroxilo, resinas epoxídicas terminadas en hidroxilo, y poliuretanos terminados en hidroxilo. También se encuentra incluidos en este grupo de compuestos orgánicos terminalmente insaturados los compuestos polialílicos y polivinílicos tales como ftalato de dialilo y tetraaliloxietano y adipato de divinilo, butanodiviniléter y divinilbenceno. Éstos se pueden ejemplificar adicionalmente como acrilatos de alcohol primario o polihidroxilado u oligoacrilatos tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de 2-etilhexilo, diacrilato de etilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaritról, epoxi acrilatos, oligoéster acrilatos, uretano acrilatos, o similares. Se pueden ejemplificar además como metacrilatos de alcohol primario o polihidroxilado tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de 2-etilhexilo, dimetacrilato de dietilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, o similares, o  
20 alcohol alílico, éter dialílico, adipato de dialilo, ftalato de dialilo, dialilatos de ambos extremos de poliuretano de peso molecular bajo o similares.

En una realización, el compuesto etilénicamente insaturado puede estar presente en una composición de tinta en una cantidad de alrededor de 55 a alrededor de 95 por ciento en peso basado en el peso de la composición de tinta global. En otra realización, el compuesto etilénicamente insaturado puede estar presente en una composición de  
30 tinta en una cantidad de alrededor de 40 a alrededor de 80 por ciento en peso basado en el peso de la composición de tinta global.

La composición de tinta comprende entonces al menos un colorante que puede ser un pigmento o un tinte, aunque se prefieren los pigmentos. Los pigmentos pueden ser un pigmento orgánico, un pigmento inorgánico, un pigmento metálico, un pigmento eléctricamente conductor, un pigmento magnéticamente activo, un nanopigmento, un  
35 pigmento dieléctrico, o sus combinaciones.

Como el tinte o pigmento colorante, se puede usar cualquier tinte o pigmento adecuado sin limitación, en tanto que el colorante sea dispersable con el compuesto etilénicamente insaturado. Los ejemplos de pigmentos adecuados incluyen Violet Toner VT-8015 (Paul Uhlich); Paliogen Violet 5100 (BASF); Paliogen Violet 5890 (BASF); Permanent Violet VT 2645 (Paul Uhlich); Heliogen Green L8730 (BASF); Argyle Green XP111-S (Paul Uhlich); Brilliant Green Toner GR 0991 (Paul Uhlich); Lithol Scarlet D3700 (BASF); Solvent Red 49; Pigment red 57:1; Toluidine Red (Aldrich); Scarlet for Thermoplast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann de Canadá); E.D. Toluidine Red (Aldrich); Lithol Rubine Toner (Paul Uhlich); Lithol Scarlet 4440 (BASF); Bon Red C (Dominion Color Company); Royal Brilliant Red RD-8192 (Paul Uhlich); Oracet Pink RF (Ciba-Geigy); Paliogen Red 3871K (BASF); Paliogen Red 3340 (BASF); Lithol Fast Scarlet L4300 (BASF); Solvent Blue 808; Heliogen Blue L6900, L7020 (BASF); Heliogen Blue K6902, K6910 (BASF); Heliogen Blue D6840, D7080 (BASF); Sudan Blue OS (BASF); Neopen Blue FF4012 (BASF); PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst); Irgalite Blue BCA o Irgalite Blue NGA (Ciba-Geigy); Paliogen Blue 6470 (BASF); Sudan II (Red Orange) (Matheson, Coleman Bell); Sudan II (Orange) (Matheson, Coleman Bell); Sudan Orange G (Aldrich); Sudan Orange 220 (BASF); Paliogen Orange 3040 (BASF); Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich); Solvent Yellow 162; Paliogen Yellow 152, 1560 (BASF); Lithol Fast Yellow 0991 K (BASF); Paliotol Yellow 1840 (BASF); Novopern Yellow FGL (Hoechst); Permanent Yellow YE 0305 (Paul Uhlich); Lumogen Yellow D0790 (BASF); Suco-Yellow L1250 (BASF); Suco-Yellow D1355 (BASF); Suco Fast Yellow D1355, D1351 (BASF); Hansa bril yellow SGX 03(B); Hostaperm Pink E; Fanal Pink D4830 (BASF); Cinquasia Magenta (Du Pont); Paliogen Black L0084 (BASF); Pigment Black K801 (BASF); y negros de humo tales como REGAL 330..RTM.. (Cabot), Carbon Black 5250, Carbon Black 5750 (Columbia Chemical), y similares. Los ejemplos de tintes adecuados también incluyen Pontomine; Food Black 2; Carodirect Turquoise FBL Supra Conc. (Direct Blue 199), disponible de Carolina Color and Chemical; Special Fast Turquoise 8 GL Liquid (Direct Blue 86), disponible de Mobay Chemical; Intrabond Liquid Turquoise GLL (Direct Blue 86), disponible de Crompton and Knowles; Cibracron Brilliant Red 38-A (Reactive Red 4), disponible de Aldrich Chemical; Drimarene Brilliant Red X-2B (Reactive Red 56), disponible de Pylam, Inc.; Levafix Brilliant Red E4B, disponible de Mobay Chemical; Levafix Brilliant Red E6-BA, disponible de Mobay Chemical; Procion Red H8B (Reactive Red 31), disponible de ICI America; Pylam Certified D&C Red #28 (Acid Red  
60

92), disponible de Pylam; Direct Brill Pink B Ground Crude, disponible de Crompton and Knowles; Cartasol Yellow GTF Presscake, disponible de Sandoz, Inc.; Tartrazine Extra Conc. (FD&C Yellow #5, Acid Yellow 23), disponible de Sandoz, Inc.; Carodirect Yellow RL (Direct Yellow 86), disponible de Carolina Color and Chemical; Cartasol Yellow GTF Uquid Special 110, disponible de Sandoz, Inc.; D&C Yellow #10 (Acid Yellow 3), disponible de Tricon; Yellow Shade 16948, disponible de Tricon; Basacid Black.times.34, disponible de BASF; Carta Black 2GT, disponible de Sandoz, Inc.; Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (Ciba-Geigy); Direct Brilliant Pink B (Crompton & Knowles); Aizen Spilon Red C-BH (Hodogaya Chemical); Kayanol Red 3BL (Nippon Kayaku); Levanol Brilliant Red 3BW (Mobay Chemical); Levaderm Lemon Yellow (Mobay Chemical); Spirit Fast Yellow 3G; Aizen Spilon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical); Sirius Supra Yellow GD 167; Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Sandoz); Pergasol Yellow CGP (Ciba-Geigy); Orasol Black RLP (Ciba-Geigy); Savinyl Black RLS (Sandoz); Dermacarbon 2GT (Sandoz); Pyrozol Black BG (ICI); Morfast Black Conc. A (Morton-Thiokol); Diaazol Black RN Quad (ICI); Orasol Blue GN (Ciba-Geigy); Savinyl Blue GLS (Sandoz); Luxol Blue MBSN (Morton-Thiokol); Sevron Blue 5GMF (ICI); Basacid Blue 750 (BASF), y similares. Neozapon Black X51 [C.I. Solvent Black, C.I. 12195] (BASF), Sudan Blue 670 [C.I. 61554] (BASF), Sudan Yellow 146 [C.I. 12700] (BASF), y Sudan Red 462 [C.I. 260501] (BASF), o sus combinaciones. Para esta invención, el término pigmento incluye un polvo conductor tal como un polvo metálico de hierro, plata, cobre, aluminio o sus aleaciones, un polvo de óxido metálico, un polvo de carburo metálico, un polvo de boruro metálico, negro de humo, grafito, o sus combinaciones.

Los tintes utilizables incluyen los tintes azoicos entre los que predominan los tonos amarillos, naranjas, marrones y rojos. Los tintes violetas pueden proceder de cualquiera de los compuestos que contienen el grupo azo, antraquinona, xanteno o triarilmetano. Los tintes azul y verde son predominantemente de los grupos antraquinona y triarilmetano, aunque también es posible usar tintes seleccionados de los grupos azina, tiazina y ftalocianina. Los tintes de tonos negros incluyen tintes de azina, aunque se pueden usar otros tintes azoicos.

En una realización, el colorante puede estar presente en una composición de tinta en una cantidad de alrededor de 5 a alrededor de 45 por ciento en peso basado en el peso de la composición de tinta global. En otra realización, el colorante puede estar presente en una composición de tinta en una cantidad de alrededor de 15 a alrededor de 20 por ciento en peso basado en el peso de la composición de tinta global.

La composición de tinta puede comprender opcionalmente uno o más componentes adicionales de una cera, talco, un tensioactivo, un modificador de la reología, una sílice, una silicona, un auxiliar de la dispersión, o sus combinaciones. En una realización, los componentes adicionales pueden estar presentes en una composición de tinta en una cantidad de 0 a alrededor de 15 por ciento en peso basado en el peso de la composición de tinta global. En otra realización, los componentes adicionales pueden estar presentes en una composición de tinta en una cantidad de alrededor de 5 a alrededor de 10 por ciento en peso basado en el peso de la composición de tinta global. Estos componentes opcionales pueden contener una cantidad insignificante de un disolvente, pero preferiblemente no tienen nada de disolvente.

Las tintas curables por EB tienen preferiblemente una consistencia pastosa, con una viscosidad de alrededor de 5,0 Pa\*s (5000 cps) o más, preferiblemente de alrededor de 10,0 Pa\*s (10.000 cps) y 30,0 Pa\*s (30.000 cps) a 100 s<sup>-1</sup> a 25°C. La composición de tinta está esencialmente libre de agua o de cualesquiera compuestos orgánicos volátiles tales como disolventes orgánicos, disolventes inorgánicos, aminas y fotoiniciadores. La presencia de estos componentes indeseados provocaría tensión superficial elevada de las capas, atrapamiento de agua, inconsistencia durante la impresión, espumación de las capas, incapacidad para controlar la viscosidad de la capa, así como pérdida de evaporación. La presencia de estos componentes volátiles requeriría un control constante de la temperatura y la monitorización de la viscosidad. Estos volátiles tampoco permitirían la aplicación consistente a la superficie de un sustrato a velocidades elevadas. La fluidez de las tintas y revestimiento proceden solo del componente etilénicamente insaturado, en lugar de cualquier disolvente añadido. Aunque se puede tolerar hasta un máximo de 10% de componentes volátiles, preferiblemente tiene menos de 1% de componentes volátiles, y más preferiblemente tiene 0% de componentes volátiles. A fin de satisfacer requisitos reguladores, la tinta debería tener alrededor de 50 partes por billón o menos de componentes volátiles. Las tintas curables por haz de electrones son conocidas per se en la técnica, y están comercialmente disponibles en general, tales como, por ejemplo, las tintas curables por haz de electrones de la marca Sunbeam™ de Sun Chemical Company de Parsippany, New Jersey, y las tintas curables por haz de electrones Inno-Lith EB de IdeOn LLC de Hillsborough, New Jersey.

Las tintas se pueden aplicar en forma de imágenes secuencialmente para formar una imagen de múltiples colores sobre un sustrato usando una plancha de impresión que tiene elementos de impresión sobresalientes sobre un área sin imagen, tal como una plancha flexográfica o de tipografía a base de fotopolímero, o una plancha a base de compuesto de caucho sintético grabada por láser. Las capas de tinta individuales se transfieren desde la parte superior del elemento de imagen de la plancha de impresión sobre la superficie de un sustrato a imprimir, tal como papel, cartón, metal o materiales poliméricos tales como polietileno, polipropileno, poliéster, poliamida, policloruro de vinilo, o sus combinaciones. Cada capa de tinta aplicada secuencialmente tiene independientemente un grosor de alrededor de 1 µm a alrededor de 3 µm. Cada capa de tinta se aplica en su forma no curada al sustrato o a una capa de tinta previa. Se aplica un mínimo de dos capas de tinta a un sustrato, y habitualmente se aplica de 1 a 10 capas adicionales sobre un sustrato vía una capa de tinta previa.

Opcionalmente, pero de forma preferible, se aplica una capa superior de una composición de revestimiento sobre las capas de tinta previas. La composición de revestimiento comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, composición de revestimiento la cual tiene un máximo de 10% de componentes volátiles, capa la cual está compuesta de los componentes de tinta mencionados anteriormente, excepto por el colorante. Las composiciones de revestimiento de capa superior útiles incluyen revestimientos Inno-Coat EB de IdeOn, LLC de Hillsborough, New Jersey. El objetivo de tal revestimiento sería estético, por ejemplo acabado mate o de brillo, o proporcionar funcionalidad, por ejemplo una barrera a la humedad o al gas, o controlar la lubricidad de la superficie del envase acabado.

La serie de capas de tinta y capa de composición de revestimiento opcional se somete entonces a una etapa de irradiación mediante haz de electrones, que expone a todas las capas simultáneamente y polimeriza o reticula de forma radicalica los dobles enlaces de los componentes etilénicamente insaturados hasta sequedad. Una característica importante de la invención es que no hay ningún curado intermedio de cada capa antes de la aplicación de la siguiente capa.

La pegajosidad de dos capas consecutivas no difiere más de 20% entre sí, y en muchos casos puede ser la misma. Las capas de tinta y de revestimiento mantienen un incremento máximo de 10% en la viscosidad antes de la radiación del haz de electrones, y preferiblemente mantienen una viscosidad sustancialmente constante antes de la radiación del haz de electrones. Puesto que esencialmente no hay agua ni ningún compuesto orgánico volátil en las capas de tinta o de revestimiento, sus viscosidades permanecen esencialmente constantes durante todo el ciclo de impresión, en tanto que la temperatura del entorno siga siendo la misma. Esto hace al proceso de impresión muy estable, y la calidad de la imagen muy elevada. El curado mediante haces de electrones de las capas de tinta y de revestimiento da como resultado una película polimérica muy reticulada que está esencialmente libre de cualesquiera compuestos de peso molecular bajo que pueden migrar en el alimento u otros artículos sensibles a la migración.

Las capas de tinta y de revestimiento curables mediante haces de electrones se curan usando una fuente de haz de electrones adecuada. Las fuentes de haz de electrones adecuadas se pueden obtener Energy Science, Inc. de Wilmington, Mass; Advanced Electron Beams Inc. de Wilmington, Mass., o de PCT Engineering System LLC, Davenport, Iowa. La cantidad de energía absorbida, también conocida como la dosis, se mide en unidades de MegaRads (MR o Mrad) o kiloGrays (kGy), en el que un Mrad es 10 kGy, siendo un kGy igual a 1.000 Julios por kilogramo. La dosis de haz de electrones debería estar en el intervalo de alrededor de 10 kGy a alrededor de 40 kGy para un curado esencialmente completo. Cuando se expone a un haz de electrones, el componente etilénicamente insaturado se polimeriza o se reticula. Las moléculas precursoras se excitan directamente por el haz de electrones ionizante. Por lo tanto, no se necesitan compuestos ionizadores, de manera que no hay componentes orgánicos volátiles residuales en el producto acabado. Además, el curado es sustancialmente instantáneo, y proporciona un porcentaje de curado del cien por cien o próximo a él.

Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención.

#### **EJEMPLO 1**

Se produjeron cuatro tintas según las siguientes formulaciones. Todas las tintas tienen una viscosidad mayor que 5,0 Pa\*s (5000 cps).

Pigmento - 13-18% en peso (Amarillo - Pigment Y12, Magenta - Pigment Red 48:1, Cian - Pigment 54:4, todos fabricados por Sun Chemical Co.; y Negro - Pigment Black 7, fabricado por Degussa).

Joncryl 611 - 15% en peso (una resina acrílica, fabricada por SC Johnson)

Ebecryl 40 - 15-20% en peso (un compuesto de acrilato multifuncional, fabricado por Cytec).

Ebecryl 450 - 35% en peso (un poliéster acrilato, fabricado por Cytec).

DiTMPTA - 10% en peso (tetraacrilato de ditrimetilopropano de Cytec).

Cera de polietileno - 2% en peso (fabricada por Shamrock Technologies).

La pegajosidad de los colores individuales se ajusta con 3-5 de TMPTA (triacrilato de trimetilopropano) de Cytec, de manera que la pegajosidad de las capas de tinta secuenciales está dentro del 20% entre ellas. Los cuatro colores se aplican vía una plancha de impresión de tipografía de fotopolímero que tiene elementos de impresión sobresalientes, sobre una película de polietileno con una prensa de impresión fabricada por Ko-Pack. La secuencia de colores del proceso de impresión es - amarillo, magenta, cian y negro. Se produce una imagen impresa completa sin curado intermedio de las capas de tinta individuales.

**EJEMPLO 2**

5 Una imagen impresa generada en el Ejemplo 1 se expone a irradiación de haz de electrones generada en una unidad de curado mediante haz de electrones fabricada por Advanced Electron Beams Inc. a una dosis de 30 Mrads, voltaje de penetración de 125 kV y menos de 200 ppm de oxígeno. Las capas de tinta curadas tienen una resistencia química muy elevada (más de 20 frotamientos con metiletilcetona), una buena adhesión de cinta a una película de polietileno (100% con cintas Scotch 600 y 610) y un olor muy bajo.

**EJEMPLO 3**

10 Un material impreso y curado se ensaya para determinar la posible migración según el protocolo de la FDA. Se coloca una imagen en contacto con un líquido que simula alimento de 10:90 de etanol/agua en una cuba diseñada para mantener una relación de superficie a alimento en una proporción de 1 pulgada al cuadrado de impresión a 10 g de alimento. El material impreso se mantiene en contacto con el líquido que simula alimento durante 10 días a 40°C. Después, el líquido que simula alimento se ensaya para determinar la migración potencial usando técnicas analíticas apropiadas. La migración del lado que está en contacto con el alimento no supera 50 ppb.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de impresión que comprende:

a) aplicar una capa de una primera tinta fluida sobre una superficie de un sustrato, primera tinta fluida la cual comprende una mezcla de al menos un colorante, y al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, primera tinta fluida la cual tiene un máximo de 10% de componentes volátiles; después

b) aplicar una capa de una segunda tinta fluida sobre la capa de la primera tinta fluida, segunda tinta fluida la cual comprende una mezcla de al menos un colorante, y al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, segunda tinta fluida la cual tiene un máximo de 10% de componentes volátiles; después

c) opcionalmente, aplicar secuencialmente una capa o más capas adicionales de tinta fluida adicional sobre al menos una capa previa, tinta fluida adicional la cual comprende una mezcla de al menos un colorante, y al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, tinta fluida adicional la cual tiene un máximo de 10% de componentes volátiles; después

d) opcionalmente, aplicar una capa de una composición de revestimiento sobre al menos una capa previa, composición de revestimiento la cual comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, composición de revestimiento la cual tiene un máximo de 10% de componentes volátiles; y después

e) exponer simultáneamente dichas capas con radiación de haz de electrones suficiente para hacer que el monómero etilénicamente saturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado en dichas capas se polimerice o reticule de manera que se sequen; en el que la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida, cada tinta fluida adicional, si está presente, y la composición de revestimiento, si está presente, tienen una viscosidad de alrededor de 5,0 Pa\*s (5000 cps) o más; en el que la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida, cada tinta fluida adicional, si está presente, y la composición de revestimiento, si está presente, mantienen un incremento máximo de 10% en la viscosidad antes de la radiación con los haces de electrones.

2. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa c) se lleva a cabo aplicando de 1 a alrededor de 10 capas adicionales sobre al menos una capa previa.

3. El método de la reivindicación 1, en el que se lleva a cabo la etapa d).

4. El método de la reivindicación 1, en el que la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida, cada tinta fluida adicional, si está presente, y la composición de revestimiento, si está presente, tienen menos de 1% de componentes volátiles.

5. El método de la reivindicación 1, en el que la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida, cada tinta fluida adicional, si está presente, y la composición de revestimiento, si está presente, tienen alrededor de 50 partes por billón o menos de componentes volátiles.

6. El método de la reivindicación 1, en el que la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida, cada tinta fluida adicional, si está presente, y la composición de revestimiento, si está presente, tienen alrededor de 0% de componentes volátiles.

7. El método de la reivindicación 1, en el que la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida, cada tinta fluida adicional, si está presente, y la composición de revestimiento, si está presente, no tienen sustancialmente agua, disolventes orgánicos, disolventes inorgánicos, aminas y fotoiniciadores.

8. El método de la reivindicación 1, en el que la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida, cada tinta fluida adicional, si está presente, y la composición de revestimiento, si está presente, mantienen una viscosidad sustancialmente constante antes de la radiación del haz de electrones.

9. El método de la reivindicación 1, en el que la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida, cada tinta fluida adicional, si está presente, y la composición de revestimiento, si está presente, comprenden independientemente un al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado que es un acrilato, un metacrilato, un epoxi, un éster de colofonia, una resina de hidrocarburo, un compuesto vinílico, un compuesto de polivinilpirrolidona, un copolímero que contiene polivinilpirrolidona, un compuesto de estireno-anhídrido maleico, un compuesto uretánico, o sus combinaciones.

10. El método de la reivindicación 1, en el que la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida, cada tinta fluida adicional, si está presente, y la composición de revestimiento, si está presente, comprenden independientemente un



al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado que es un acrilato o metacrilato.

- 5 11. El método de la reivindicación 1, en el que la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida, y cada tinta fluida adicional, si está presente, comprenden independientemente un colorante que es un pigmento orgánico, un pigmento inorgánico, un pigmento metálico, un pigmento eléctricamente conductor, un pigmento magnéticamente activo, un nanopigmento, un pigmento dieléctrico, o sus combinaciones.
12. El método de la reivindicación 1, en el que la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida, y la tinta fluida adicional, si está presente, comprenden independientemente uno o más componentes adicionales de una cera, talco, un tensioactivo, un modificador de la reología, una sílice, una silicona, un auxiliar de la dispersión, o sus combinaciones.
- 10 13. El método de la reivindicación 1, en el que la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida, y cada tinta fluida adicional, si está presente, se aplican en forma de imágenes al sustrato desde una plancha de impresión de imágenes sobresaliente.
14. El método de la reivindicación 1, en el que la pegajosidad de dos capas consecutivas de las capas aplicadas no difiere más de 20% entre sí.