



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 408 348

51 Int. Cl.:

B32B 7/04 (2006.01) **B32B 27/08** (2006.01) **C09D 11/10** (2006.01)

12 TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 25.09.2006 E 06020000 (3)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 13.03.2013 EP 1902835
- (54) Título: Película decorativa de multi-capa.
- (45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 20.06.2013

(73) Titular/es:

DECEUNINCK NV (100.0%) BRUGGESTEENWEG 164 8830 HOOGLEDE-GITS, BE

(72) Inventor/es:

GRYMONPREZ, WIM MAURITS IVO

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

DESCRIPCIÓN

Película decorativa de multi-capa

5

10

15

25

30

35

45

La invención se refiere a un método para producir una película decorativa de multi-capa por medio de impresión de una tinta sobre una primera superficie de una película de base termoplástica, después de lo cual se suelda una película termoplástica protectora a la primera superficie de la película de base. Típicamente, las películas decorativas de multi-capa preparadas de acuerdo con el método de la invención se usan para cubrir perfiles de ventanas, puertas, paneles para cerramientos u otros perfiles de construcción con fines decorativos, pero también para proteger la superficie de estos objetivos frente a la influencia de la intemperie y la luz. Con frecuencia, las aplicaciones para exteriores consisten en una película basada en polivinilcloruro (PVC) cubierto con una película protectora de acrilato.

El documento EP-A-0343491 describió un proceso en el que se imprime una película de base termoplástica, por ejemplo una película de PVC, con una tinta para producir un patrón decorativo. En este proceso, la tinta es una laca que comprende un agente de formación de película (Degalan LP) disuelto en una mezcla de acetona, butanona y acetato de etilglicol. Tras la impresión, se suelda una película de poliacrilato a la película de base para proteger el patrón decorativo y la película de PVC frente a la influencia de la intemperie y la luz.

Una desventaja del método conocido es que el disolvente residual que migra hasta la interfase entre la película de base y la protectora puede provocar problemas de adhesión entre las dos películas.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir una película superficial de multi-capa como se ha descrito anteriormente, con una adhesión mejorada entre la película de base y la película protectora.

Este problema se ha solucionado por medio de la presente invención ya que la tinta comprende un compuesto monofuncional y se somete a irradiación tras la impresión, de manera que se forma un agente termoplástico de formación de película.

La aplicación de una tinta, basada en un compuesto monofuncional que se polimeriza tras la impresión por medio de irradiación hasta obtener un agente termoplástico de formación de película, tiene como resultado una mejor adhesión entre la película de base y la película protectora.

Los compuestos monofuncionales apropiados para ser curados hasta obtener un agente termoplástico de formación de película incluyen compuestos etilénicamente insaturados, incluyendo monómeros, dímeros u oligómeros que tienen un grupo etilénicamente insaturado tal como grupos vinilo o alilo, y polímeros que tienen una insaturación terminal o etilénica colgante. Ejemplos de líquidos aptos para curado apropiados para la presente invención incluyen, pero sin limitarse a, monómeros de acrilato y metacrilato o polímeros que contienen un(unos) grupo(s) acrílico(s) o metacrílico(s) de estructura general



en la que R es OH o OCH₃. Se puede unir el grupo activo a un grupo alifático o aromático con una cantidad de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono y preferentemente desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 12 átomos de carbono, a una cadena de siloxano alifática o aromática o anillo con una cantidad de 1 a aproximadamente 20 unidades de dimetil siloxano, a una combinación de los grupos anteriormente mencionados, o a una cadena polimérica. Ejemplos de dichos compuestos incluyen acrilato de n-dodecilo, acrilato de n-laurilo, metacriloxipropilpenta-metildisiloxano, metilbis(trimetilsiloxi)sililpropilglicerolmetacrilato, o bis(metacriloxibutil)tetrametildisiloxano, acrilato de 2-fenoxietilo.

Ejemplos adicionales de materiales aptos para curado apropiados incluyen monómeros de éter vinílico, oligómeros o polímeros que contienen grupos de éter vinílico de fórmula general

$$CHR_1 = CR_2 - O-$$

en la que R₁ y R₂ son hidrógeno o grupos alquilo con una cantidad de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y preferentemente de 1 a 2 átomos de carbono. Ejemplos de dichos materiales incluyen éter de decilo y vinilo, éter de dodecilo y vinilo, éter de 4-clorobutilvinilo.

Generalmente, para obtener un patrón visual la tinta contiene un colorante. Los colorantes apropiados para la presente invención pueden ser un tinte.

Ejemplos de tintes apropiados incluyen antraquinonas, tintes monoazo, tintes disazo, ftalocianinas, anulenos aza[18], complejos de formazan cobre, trifenodioxazinas, Bemacid Red 2BMN; Pontamine Brilliant Bond Blue A;

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Pontamine; Negro Alimentario 2; Carodirect Turquoise FBL Supra Conc. (Azul Directo 199), disponibles en Carolina Color and Chemical; Special Fast Turquoise 8GL Liquid (Azul Directo 86), disponible en Mobay Chemical; Intrabond Liquid Turquoise GLL (Azul Directo 86), disponible en Crompton and Knowles; Cibracron Brilliant Red 38-A (Rojo Reactivo 4), disponible en Aldrich Chemical; Drimarene Brilliant Red X-2B (Rojo Reactivo 56), disponible en Pylam, Inc; Levafix Brilliant Red E-4B, disponible en Mobay Chemical; Levafix Brilliant Red E-6BA, disponible en Mobay Chemical; Procion Red H8B (Rojo Reactivo 31), disponible en ICI America; Pylam Certified D&C Red#28 (Rojo Ácido 92), disponible en Pylam, Direct Brill Pink B Ground Crude, disponible en Crompton & Knowles; Cartasol Yellow GTF Presscake, disponible en Sandoz, Inc.; Tartrazine Extra Cone (FD&C Yellow #5, Amarillo Ácido 23), disponible en Sandoz; Carodirect Yellow RL (Direct Yellow 86), disponible en Carolina Color and Chemical; Cartasol Yellow GTF Liquid Special 110, disponible en Sandoz, Inc.; D&C Yellow#10 (Amarillo Ácido 3), disponible en Tricon; Yellow Shade 16948, disponible en Tricon, Basacid Black X34, disponible en BASF, Carla Black 2GT, disponible en Sandoz, Inc.; Direct Brilliant Pink B (Crompton-Knolls); Aizen Spilon Red C-BH (Hodagaya Chemical Company); Kayanol Red 3BL (Nippon Kayaku Company); Levanol Brilliant Red 3BW (Mobay Chemical Company); Levaderm Lemon Yellow (Mobay Chemical Company); Spirit Fast Yellow 3G; Sirius Supra Yellow GD 167; Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Sandoz); Pergasol Yellow CGP (Ciba-Geigy); Dermacarbon 2GT (Sandoz); Pyrazol Black BG (ICI); Morfast Black Conc A (Morton-Thiokol); Diazol Black RN Quad (ICI); Luxol Blue MBSN (Morton-Thiokol); Sevron Blue 5 GMF (ICI); Basacid Blue 750 (BASF); Bemacid Red, disponible en Berncolors, Poughkeepsie, N.Y.; Pontamine Brilliant Bond Blue; Berncolor A.Y. 34; Telon Fast Yellow 4GL-175; BASF Basacid Black SE 0228; las series Pro-Jet de tintes disponibles en Icl, incluyendo Pro-Jet Yellow I (Amarillo Directo 86), Pro-Jet Magenta I (Rojo Ácido 249), Pro-Jet Cyan I (Azul Directo 199), Pro-Jet Black I (Negro Directo 168), Pro-Jet Yellow 1-G (Amarillo Directo 132), Aminyl Brilliant Red F-B, disponible en Sumitomo Chemical Co. (Japón), la línea Duasyn de tintes "sin sales" disponible en Hoechst, tales como Duasyn Direct Black HEF-SF (Negro Directo 168), Duasyn Black RL-SF (Negro Reactivo 31), Duasyn Direct Yellow 6GF-SF VP216 (Amarillo Directo 157), Duasyn Brilliant Yellow GL-SF VP-220 (Amarillo Reactivo 37), Duasyn Acid Yellow XX-SF VP413 (Amarillo Ácido 23), Duasyn Brilliant Red F3B-SF VP218 (Rojo Reactivo 180), Duasyn Rhodamine B-SF VP353 (Rojo Ácido 52), Duasyn Direct Turquoise Blue FRL-SF VP368 (Azul Directo 199), Duasyn Acid Blue AESF VP344 (Azul Ácido 9) y similares, así como sus mezclas. El tinte se encuentra presente en cualquier cantidad eficaz, típicamente desde aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento en peso, y preferentemente desde aproximadamente 2 a aproximadamente 6 por ciento en peso, aunque la cantidad puede estar fuera de estos intervalos.

Además, el colorante opcional de las composiciones de tinta de la presente invención puede ser un pigmento, o una mezcla de uno o más colorantes y/o uno o más pigmentos. El pigmento puede ser negro, cian, magenta, amarillo, rojo, azul, verde, marrón, sus mezclas y similares. Ejemplos específicos de pigmentos negros apropiados incluyen varios negros de carbono tales como negro de canal, negro de horno, negro de humo y similares. Pigmentos coloreados incluyen partículas rojas, verdes, azules, marrones, magenta, cian y amarillas, así como sus mezclas. Ejemplos ilustrativos de pigmentos magenta incluyen tinte de antraquinona y quinacridona con sustitución de 2,9dimetilo, identificado en el Índice de Color como CI 60710, CI Rojo Dispersado 15, un tinte diazo identificado en el Índice de Color como CI 26050, Rojo Disolvente CI 19, y similares. Ejemplos ilustrativos de pigmentos cian apropiados incluyen tetra-4-(octadecil sulfonamido)ftalocianina de cobre, pigmento de ftalocianina de X-cobre, listado en el índice de color como Cl 74160, Pigmento Azul Cl y Azul de Antrandantreno, identificado en el Índice de Color como CI 698610, Azul Especial X-2137 y similares. Ejemplos ilustrativos de pigmentos amarillos que se pueden seleccionar incluyen amarillo de diarilida, 3,3-diclorobenciden acetoacetanilidas, un pigmento monoazo identificado en el Índice de Color como CI 12700, Amarillo de Disolvente CI 16, una sulfonamida de nitrofenil amina identificada en el Índice de Color como Amarillo Foron SE/GLN, Amarillo Dispersado CI 33, una 2,5-dimetoxi-4-sulfoanilida fenilazo-4'-cloro-2,5-dimetoxi acetoacetanilida, Amarillo Permanente FGL y similares. Ejemplos adicionales de pigmentos incluyen Normandy Magenta RD-2400 (Paul Uhlich), Paliogen Violet 5100 (BASF), Paliogen Violet 5890 (BASF), Permanent Violet VT2645 (Paul Uhlich), Heliogen Green L8730 (BASF), Argyle Green XP-111-S (Paul Uhlich), Brilliant Green Toner GR 0991 (Paul Uhlich), Heliogen Blue L6900, L7020 (BASF), Heliogen Blue D6840, D7080 (BASF), Sudan Blue OS (BASF), PV Fast Blue B2G01 (American Hoechst), Irgalite Blue BCA (Ciba-Geigy), Paliogen Blue 6470 (BASF), Sudan III (Matheson, Coleman, Bell), Sudan II (Matheson, Coleman, Bell), Sudan IV (Matheson, Coleman, Bell), Sudan Orange G (Aldrich), Sudan Orange 220 (BASF), Paliogen Orange 3040 (BASF), Ortho Orange OR 2673 (Paul Uhlich), Paliogen Yellow 152, 1560 (BASF), Lithol Fast Yellow 0991 K (BASF), Paliotol Yellow 1840 (BASF), Novoperm Yellow FG1 (Hoechst), Permanent Yellow YE 0305 (Paul Uhlich), Lumogen Yellow D0790 (BASF), Suco-Gelb L1250 (BASF), Suco-Yellow D1355 (BASF), Hostaperm Pink E (American Hoechst), Fanal Pink D4830 (BASF), Cinquasia Magenta (DuPont), Lithol Scarlet D3700 (BASF), Tolidine Red (Aldrich), Scarlet for Thermoplast NSD PS PA (Ugine Kuhlmann of Canada), E.D. Toluidine Red (Aldrich), Lithol Rubine Toner (Paul Uhlich), Lithol Scarlet 4440 (BASF), Bon Red C (Dominion Color Co.), Royal Brilliant Red RD-8192 (Paul Uhlich), Oracet Pink RF (Ciba-Geigy), Paliogen Red 3871 K (BASF), Paliogen Red 3340 (BASF) y Lithol Fast Scarlet L4300 (BASF). Dispersiones adicionales de pigmento disponibles comercialmente y apropiadas incluyen Hostafines disponible en Hoechst, incluyendo Hostafine Black T, Hostafine Black TS. Hostafine Yellow HR, Hostafine Yellow GR, Hostafine Red FRLL, Hostafine Rubine G6B y Hostafine Blue B2G, así como también dispersiones disponibles en BASF, incluyendo Disperse Black 00-6607, Luconyl Yellow 1250, Basoffex Pink 4810, Luconyt Blue 7050 y similares. También se pueden seleccionar otros pigmentos. Preferentemente, el tamaño de partícula del pigmento es lo más pequeño posible para permitir una suspensión coloidal estable de las partículas en el vehículo líquido y para evitar la obturación de los conductos de tinta cuando se usa tinta en impresoras térmicas de chorro de tinta. De manera general, los diámetros medios de partícula preferidos son desde aproximadamente 0,001 hasta

ES 2 408 348 T3

aproximadamente 5 micras, y más preferentemente desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1 micra, aunque el tamaño de partícula pueda estar fuera de estos intervalos. El pigmento se encuentra presente en la composición de tinta en cualquier cantidad eficaz, típicamente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 por ciento en peso y preferentemente desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 8 por ciento en peso, aunque la cantidad puede estar fuera de estos intervalos.

5

10

15

20

25

30

35

40

50

55

También pueden estar presentes otros aditivos en las tintas. Por ejemplo, se pueden añadir uno o más tensioactivos o agentes humectantes a la tinta. Estos aditivos pueden ser de tipo catiónico, aniónico o no iónico. Los tensioactivos apropiados y los agentes humectantes incluyen lauril sulfato de sodio, Tamol® SN, Tamoi® LG, los de la serie Triton® disponibles en Rohm and Haas Company, los de la serie Marasperse®, los de la serie Igepal® disponibles en GAF Company, los de la serie Tergitol®, y otros tensioactivos disponibles comercialmente. Estos tensioactivos y agentes humectantes están presentes en cantidades eficaces, generalmente desde 0 hasta aproximadamente 15 por ciento en peso, y preferentemente desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 8 por ciento en peso, aunque la cantidad puede estar fuera de este intervalo.

También se pueden añadir aditivos poliméricos a las tintas con el fin de mejorar la viscosidad y la estabilidad de la tinta. Los polímeros solubles en agua tales como Goma Arábiga, sales de poliacrilato, sales de polimetacrilato, poli(alcoholes vinílicos), hidroxi propilcelulosa, hidroxietilcelulosa, polivinilpirrolidinona, poli(éter vinílico), almidón, polisacáridos y similares son aditivos poliméricos típicos. Los aditivos poliméricos pueden estar presentes en la tinta de la presente invención en cantidades desde 0 hasta aproximadamente 10 por ciento en peso, y preferentemente desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 5 por ciento en peso, aunque la cantidad puede estar fuera de este intervalo.

Un ejemplo de un aditivo para las tintas es un aditivo polimérico que consiste en dos cadenas de poli(óxido de alquileno) unidas a un resto de tipo bisfenol-A central. Generalmente, el peso molecular del polímero de poli(óxido de alquileno) es desde aproximadamente 14.000 hasta aproximadamente 22.000, y preferentemente desde aproximadamente 15.000 hasta aproximadamente 20.000, aunque el peso molecular puede estar fuera de este intervalo. Estos materiales se encuentran comercialmente disponibles; por ejemplo, Carbowax M20, un polímero de oxidelbisfenol-A de polietileno de la fórmula anterior con un peso molecular de aproximadamente 18.000, disponible en Union Carbide Corporation, Danbury, Conn., es un aditivo polimérico apropiado para las tintas de la presente invención. Además, se pueden preparar los compuestos de la fórmula anterior por medio de los métodos descritos en Polyethers, N.G. Gaylord, John Wiley & Sons, Nueva York (1963) y "Laboratory Synthesis of Polyethylene Glycol Derivatives", J.M. Harris, J. Molecular Science-Rey, Macromol., Chem. Phys., C25(3), 326-373 (1985), cuyas descripciones se incorporan totalmente en la presente memoria por referencia. Generalmente, el aditivo de poli(óxido de alquileno) se encuentra presente en la tinta en una cantidad de al menos aproximadamente 1 parte por millón. Típicamente, el aditivo de poli(óxido de alquileno) está presente en cantidades de hasta 1 por ciento en peso de la tinta, y preferentemente en cantidades de hasta 0,5 por ciento en peso de la tinta; cantidades más grandes pueden aumentar la viscosidad de la tinta más allá del nivel deseado, pero se pueden usar cantidades más grandes en aplicaciones en las que la viscosidad de la tinta no constituya un problema. Las tintas que contienen estos aditivos se describen en la patente de Estados Unidos Nº. 5.207.825.

Otra ventaja del método de la invención es que se reduce de manera significativa el tiempo entre la impresión de la tinta sobre la película de base y la aplicación de la segunda película, debido a que no resulta necesario el secado de la tinta que se ha endurecido por medio de radiación.

Se puede aplicar la tinta a la película de base por medio de cualquier método apropiado. Ejemplos de métodos de impresión apropiados son flexografía e impresión por chorro de tinta. La impresión de rotograbado es un método preferido para transferir la tinta hasta una película de base para aplicaciones de construcción para exteriores.

Con el fin de aumentar la velocidad de curado de la tinta se puede añadir un fotoiniciador a la tinta. El foto iniciador también puede favorecer el curado interno suficiente de la tinta. Fotoiniciadores apropiados incluyen fotoiniciadores UV y fotoiniciadores de luz visible o sus combinaciones, proporcionándose a continuación una descripción más detallada de los mismos.

Se puede usar un fotoiniciador de luz visible además de, o como sustituto de, los fotoiniciadores UV. Preferentemente, se incluye una combinación de fotoiniciadores UV y de luz visible, o un fotoiniciador que tenga una parte significativa de su espectro de absorbancia en las regiones visibles, en la tinta con el fin de favorecer el curado completo del revestimiento. Según se usa en la presente memoria, los fotoiniciadores de luz visible se refieren a fotoiniciadores que tienen un espectro de absorbancia en las regiones de luz tanto UV como visible, así como a fotoiniciadores que tienen el espectro de absorbancia únicamente en la región de luz visible.

Como se ha comentado anteriormente, los pigmentos de las tintas (en particular los negros, azules, verdes y blancos) absorben a las mismas longitudes de onda de luz UV a las cuales deben absorber los fotoiniciadores UV, con el fin de comenzar el curado de la tinta. Como resultado de ello, los fotoiniciadores UV de la tinta que están por debajo de la superficie de la capa de tinta se encuentran privados de la luz UV apropiada por medio de los pigmentos y el curado de la tinta se encontrará limitado a la capa de tinta superior. En otras palabras, los fotoiniciadores UV y los pigmentos compiten por la misma luz UV.

Por medio de la adición de una tinta, con o sin fotoiniciadores UV, un fotoiniciador de luz visible que absorbe radiación que tiene longitudes de onda mayores que las absorbidas por los pigmentos y los fotoiniciadores UV, se aumentan la velocidad y el carácter completo del curado interno de la tinta. También se reduce la cantidad de energía necesaria para el curado interno. Debido a que se puede seleccionar la fuente de luz usada para el curado de manera que emita luz no solo en la región UV del espectro (que es absorbida por los pigmentos), sino también luz visible a determinadas longitudes de onda, un fotoiniciador de luz visible añadido a la tinta puede absorber dicha luz visible, que típicamente queda desperdiciada durante el curado de la tinta y por tanto, se puede iniciar de manera más eficaz el curado de la tinta. En otras palabras, la inclusión de un fotoiniciador de luz visible permitirá que la tinta haga uso de luz procedente de una fuente de luz UV/visual que no es absorbida por los pigmentos, favoreciendo de este modo el curado interno de la tinta y el uso más eficaz de la energía emitida por la fuente de luz.

Preferentemente, el fotoiniciador de luz visible debe tener una parte sustancial de su espectro de absorbancia (es decir, más que aproximadamente 50%) en longitudes de onda mayores que aproximadamente 400 nm. Más preferentemente, el fotoiniciador visible debería tener una absorbancia máxima a una longitud de onda mayor que aproximadamente 400 nm. De igual forma, las cantidades de fotoiniciadores de luz visible que se pueden incluir en la tinta varían desde aproximadamente 0,01 a 3 partes por cada 100 partes de tinta.

Teóricamente, tras la exposición a luz UV y/o luz visible, es posible curar (es decir, polimerizar) una tinta polimerizable sin iniciador. En la práctica, sin embargo, se requiere un fotoiniciador para conseguir una tasa de curado económicamente viable (es decir, una mayor tasa de curado). Tasas de curado elevadas generan tasas de producción elevadas y rebajan los costes de producción unitarios.

20 Ejemplos de fotoiniciadores de luz ultravioleta compatibles con la base de tinta de la presente invención (por ejemplo, base de tinta para la producción de base de tinta para tintas para logotipos) incluyen fotoiniciadores de radicales libres. (Véase Jean-Pierre Fouassier, Photoinitiators and Photosensitizers of Polymerization: A Short Review, Vol. 6, European Coatings Journal, pp. 412-419 (1996). Ejemplos específicos de fotoiniciadores de radicales libres incluyen, pero sin limitarse a, oligo(2-hidroxi-2-metil-1-(4-(1-metilvinil)fenil)propanona), 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-4-metilbenzofenona, 25 2,4,6-trimetilbenzofenona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletanona, difeniletanona, 2-(2-metil propaxi)-1,2-difeniletanona, benzofenona, 1-alfa hidroxi cetona, otras alfa hidroxi cetonas, otros derivados de benzofenona o sus mezclas. También se conocen bien en la técnica otros fotoiniciadores (es decir, iniciadores de fotopolimerización) compatibles y apropiados para su uso con las tintas de la presente invención. Ejemplos adicionales de fotoiniciadores apropiados se listan en la patente de Estados Unidos Nº. 4.670.295 (Quinn et al.) y en la patente de Estados Unidos №. 4.680.368 (Nakamoto et al.). 30

Un fotoiniciador preferido es Esacure, TM. KIP-100F que se encuentra disponible comercialmente en Sartomer. Este fotoiniciador (Esacure.TM. KIP-100F) es una mezcla líquida de 70% en peso de oligo(2-hidroxi-2-metil-1-(4-(1-metilvinil))fenil)propanona) con un Peso Molecular = 204,7 gramos/mol por cada unidad de repetición y 30% en peso de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona con un Peso Molecular = 164,2 gramos/mol. Este fotoiniciador disponible comercialmente es un iniciador altamente reactivo que no produce amarilleo, para la polimerización de tintas aptas para curado por radiación. Se caracteriza además por las siguientes propiedades físicas:

Aspecto Transparente, líquido viscoso ligeramente amarillo

Olor ligero, característico

Solubilidad: Insoluble en agua, soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes, monómeros, prepolímeros. Compatible con resinas.

Punto de Ebullición > 200 °C

Punto de Inflamación 110 °C (Próximo a la copa-Pensky-Martens)

Densidad 1,1 g/cm³ a 20 °C

Viscosidad 15-30 Pa·s (Brookfield 20 rpm 20 °C)

45 N° CAS. 7473-98-5

5

10

15

35

40

50

De acuerdo con la presente invención, se puede(n) añadir el(los) fotoiniciador(es) a la base de tinta en una cantidad suficiente para aumentar la velocidad de curado de la tinta apta para curado por radiación. No obstante, de forma típica los fotoiniciadores son extremadamente caros. Por tanto, es preferible usar una cantidad mínima de fotoiniciador sin sacrificar de manera no deseada las velocidades de curado, las tasas de producción o los costes de producción. Por ejemplo, el fotoiniciador se encuentra presente desde aproximadamente 0,05% hasta aproximadamente 15% en peso del peso total de la tinta. No obstante, es preferible usar desde aproximadamente 0,05% hasta aproximadamente 5% del fotoiniciador, más preferentemente, desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 0,5% en peso. Por ejemplo, 0,1% de Esacure.TM. KIP-100F es suficiente para formular una tinta de producción apta para curado por radiación.

Otros fotoiniciadores disponibles comercialmente apropiados incluyen, pero sin limitarse a, 1-hidroxi ciclohexil fenil cetona (Irgaeure. TM. 184); n⁵-2,4-ciclopentadien-1-il)((1,2,3,4,5,6,-n)-(1-metil etil)benceno)-hierro (+)-hexafluorofosfato (-1) (Irgacure.TM. 261); 2-bencil-2-n-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona (Irgacure.TM. 369); 1-hidroxiciclohexil fenil cetona (50% en peso) más benzofenona (50% en peso) (Irgacure.TM. 500); bis(2,6-dimetoxi benzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfinóxido (DMBAPO) (25% en peso) más 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona (HMMP) (75% en peso) (Irgacure.TM. 1700); 4-(2-hidroxietil)fenil-2(2-hidroxi-propil)cetona (Irgacure.TM. 2959); 2,4,6-trimetil-benzoil difenil fosfinóxido (TPO) (50% en peso) más 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona (HMPP) (50% en peso) (Darocur.TM. 4265); 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (BDK)(Irgacure.TM. 651); bis(n⁵-2,4-ciclopentadien-1-il), bis(2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)fenil)titanio (CGL-784); 2-metil-1-(4-metiltio)fenil)-2-morfotino propan-1-ona (MMMP) (Irgacure.TM. 907); 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona (HMPP) (Darocur.TM. 1173); o sus mezclas. Estos fotoiniciadores se encuentran disponibles comercialmente en Ciba-Geigy.

Además, la base de tinta incluye preferentemente uno o más fotoiniciadores de luz visible.

Los fotoiniciadores de luz visible que son particularmente apropiados para la presente invención incluyen derivados de fluoreno tales como los descritos en la patente de Estados Unidos Nº. 5.451.343 de Neckers et al., la patente de Estados Unidos Nº. 5.395.862 de Neckers et al. y Diefliker, Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol. III, pp. 228-299, Selective Industrial Assocs., Ltd (1991).

Los derivados de fluoreno preferidos útiles como fotoiniciadores de luz visible son 5,7-diyodo-3-butoxi-6-fluoreno (con una absorbancia máxima a 470 nm); 2,4,5,7-tetrayodo-3-hidroxi-6-fluoreno (con una absorbancia máxima a 535 nm); y 2,4,5,7-tetrayodo-9-ciano-3-hidroxi-6-fluoreno (con una absorbancia máxima a 635 nm), todos ellos disponibles en Spectra Group Limited, Inc.

La radiación para el curado de la tinta se puede producir a partir de una fuente de luz visible y UV. Si se usan fotoiniciadores, que únicamente absorben luz UV o visible, entonces se puede producir la reacción a partir de una fuente que únicamente emite luz UV o visible, respectivamente.

El curado UV de la tinta es una técnica bien conocida, pero típicamente está basada en un polímero termoestable como agente de formación de película. No obstante, el patrón decorativo basado en una tinta con un polímero termoestable no se puede cubrir con una segunda película termoplástica. La ausencia de adhesión entre el aglutinante termoestable de la tinta y la película termoplástica provoca el deslaminado entre el patrón y la película termoplástica protectora, si se usa la soldadura térmica.

La película protectora se puede adherir a la película de base impresa por medio de soldadura o co-extrusión, encolado.

Preferentemente, la película protectora se adhiere a la película de base por medio de soldadura térmica. El encolado de la película de base impresa y la película protectora juntas no solo tiene la desventaja de una etapa de proceso adicional de aplicación de un adhesivo, sino que también los adhesivos tienden a degradarse y a modificar el color cuando se aplican para uso en exteriores, sin duda alguna si la película protectora aplicada es completamente transparente.

Ejemplo Comparativo A

5

10

15

20

25

30

35

Se imprimió una película de base de PVC rígida (suministrador Ineos) con un patrón de mármol con una tinta de curado UV (Suministrador Sun Chemical) y se dotó con una capa superior de PMMA (Suministrador Kaneka).

Se imprimió la película con la tinta UV en una instalación de rotograbado estándar. Con el fin de secar la tinta, se usó una lámpara UV. Tras el secado se aplicó una capa superior de PMMA usando tecnología de laminado térmico. No se produjo adhesión permanente entre la capa superior y el papel metalizado impreso. Cuando se desprendió la capa superior, no se observó transferencia de la tinta hacia esta capa. Toda la tinta permaneció completamente sobre la película de base.

REIVINDICACIONES

- 1.- Método para producir una película decorativa de multi-capa por medio de impresión de una tinta sobre una primera superficie de una película de base termoplástica, después de lo cual se adhiere una película termoplástica protectora a la primera superficie de la película de base, **caracterizado por que** la tinta comprende un compuesto monofuncional que, tras la impresión, se polimeriza por medio de radiación hasta un agente formador de película termoplástica.
- 2.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la tinta además comprende un foto iniciador.

5

3.- El método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto monofuncional es un acrilato.