

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 647**

51 Int. Cl.:

B41M 5/52 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2009 E 09771403 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014 EP 2355982**

54 Título: **Película imprimible**

30 Prioridad:

09.12.2008 GB 0822412

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.12.2014

73 Titular/es:

**INNOVIA FILMS LIMITED (100.0%)
Station Road
Wigton Cumbria CA7 9BG, GB**

72 Inventor/es:

**SERVANTE, ALASTAIR HUGH y
READ, SIMON JAMES**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 525 647 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

Película imprimible

[0001] La presente invención se refiere a un revestimiento mejorado al que se puede aplicar una impresión. En particular, aunque no exclusivamente, la presente invención se refiere a una película imprimible mejorada que posee buenas propiedades adhesivas cuando se utiliza con una tinta curable por radiación.

[0002] En los últimos años, la diversificación de los productos impresos ha conllevado la necesidad de realizar impresiones en una variedad más amplia de materiales en hojas; por ejemplo, papeles, papeles sintéticos, películas poliméricas como películas termoplásticas de resina, láminas metálicas, hojas metalizadas, etc. Estos artículos de impresión se imprimen mediante métodos tales como la impresión offset, el huecograbado, la flexografía, la serigrafía y la tipografía. En estos métodos de impresión, un método que se sirve de tinta curable por radiación se ha hecho popular recientemente debido a que las tintas curables por radiación se curan rápidamente y el método de impresión que utiliza tinta curable por radiación posee una capacidad excepcional de manipulación. Se sabe que las tintas curables por radiación son útiles en la impresión de envases, etiquetas y materiales de impresión no absorbentes. Las tintas de impresión curables por radiación normalmente contienen acrilatos, poliésteres, fotoiniciadores y aditivos insaturados. Sin embargo, en tintas curadas por haz de electrones, es posible omitir los fotoiniciadores.

[0003] Después de la deposición de la tinta curable por radiación sobre el artículo imprimible, se expone la impresión a la radiación y se endurece en una fracción de segundo. Se alcanzan velocidades de impresión de hasta 300 m/min durante una impresión continua. En la actualidad, hay una gran demanda de artículos imprimibles en forma de hoja.

[0004] En los métodos de impresión, es deseable que la hoja de impresión posea buenas propiedades de avance de la hoja y propiedades anti-bloqueo, provocando la propagación uniforme de la tinta sobre la superficie de la hoja, así como propiedades antiestáticas. Además de estas propiedades que se requieren en general, en los métodos de impresión que utilizan tinta curable por radiación, la hoja de impresión requiere, en particular, la propiedad de adherirse firmemente a la tinta curada por radiación.

30

[0005] En particular, las películas de polímero impresas con tinta curable por radiación, destinadas para su uso como etiquetas, por ejemplo en el mercado de etiquetado de botellas, deberían ser resistentes a condiciones de congelación del agua (con el fin de permitir el almacenamiento del producto resultante en frigoríficos o cubiteras) y procesos de esterilización, por ejemplo mediante la exposición al vapor (para asegurar que las botellas que ya están etiquetadas sean aptas para ser rellenadas).

35

[0006] En la solicitud de patente europea EP-A1-410051 se describen hojas de impresión que comprenden una capa de soporte y una capa de superficie en al menos una cara de dicho soporte; la capa de superficie contiene al menos un polímero a base de acrilato y un compuesto insaturado (ácido cinámico o derivados del mismo). Este documento no divulga nada sobre la posibilidad de usar otros monómeros para reemplazar al ácido cinámico.

40

[0007] En WO-A-02/048260 se divulga lo que se describe como aglutinantes, composiciones receptivas de tinta y sustratos revestidos mejorados que contienen un aglutinante, un rellenedor de partículas y un mordiente. Entre los aglutinantes preferidos figuran uno o varios copolímeros acrílicos fabricados con al menos un monómero de abrasión húmeda que mejora la resistencia. Las composiciones de revestimiento descritas en la misma están completamente saturadas, y el mordiente y/o el rellenedor provocan la receptividad de tinta.

[0008] En WO-A-01/60878 se describen composiciones mezcladas de esteres de polivinilo-poliuretano para su uso como revestimientos destinados a la protección, en vez de a la receptividad de tinta. Este documento sugiere el uso de un revestimiento híbrido de luz ultravioleta dispersable en agua que se somete a un proceso de curación total durante el proceso de fabricación.

[0009] En US 2002/0098340 se describe una película imprimible que comprende un sustrato y al menos una capa de superficie que cubre al menos una cara del sustrato y que comprende un polímero dispersable en agua y un compuesto etilénicamente insaturado. Sin embargo, dicho producto puede resultar costoso y complicado de producir debido a que contiene múltiples componentes. Este documento divulga el uso de capas de imprimación intermedias entre el sustrato y la capa de superficie para proporcionar un nivel satisfactorio de adherencia.

[0010] No obstante, los materiales mencionados anteriormente formados en hojas, especialmente las películas de polímero, no se adhieren lo suficientemente a la tinta curable por radiación después de la impresión y el curado, especialmente en estas condiciones extremas. En consecuencia, la tinta curada por radiación e impresa resulta problemática, ya que la tinta curada por radiación e impresa se separa de la película de polímero.

[0011] Se requieren mejoras en el campo de las películas imprimibles con el fin de lograr un producto que sea rentable, fácil de fabricar y que también posea propiedades de adhesión adecuadas.

[0012] Desde un primer aspecto, la presente invención proporciona una película imprimible de acuerdo con la reivindicación 1.

[0013] Entre los sustratos apropiados que pueden utilizarse en esta invención como la cara de impresión (*facestock*) figuran las películas poliméricas, especialmente las películas de poliolefina, los papeles, los papeles sintéticos, las telas tejidas, las telas no tejidas, las láminas cerámicas, las placas metálicas y las hojas compuestas de múltiples capas formadas por la combinación de dichos materiales. Para las películas imprimibles destinadas a ser usadas como etiquetas, se prefieren las películas de poliolefina, especialmente las películas de polipropileno orientadas, y se prefieren aún más una película de polipropileno orientada de conformidad con EP-A-0202812.

[0014] Las películas imprimibles mencionadas en el presente son películas que pueden ser entintadas directamente, es decir, una película en la que la capa de superficie es lo suficientemente robusta como para resistir la atracción de la tinta pegajosa, de lo contrario las zonas de la capa de superficie pueden separarse de la superficie, provocando un defecto que se denomina "arrancado" (*picking* en inglés).

[0015] La formulación del revestimiento, el revestimiento resultante y los productos revestidos no comprenden una capa de imprimación. Ello proporciona ventajas no sólo en términos de coste, sino también en términos de equipo de producción y simplicidad. Asimismo, los sistemas sin capas de imprimación permitirán mejorar la aptitud para la impresión. El volumen considerable en el estado anterior de la técnica que describe capas de imprimación no incluye el sistema sin capas de imprimación de la presente solicitud.

[0016] En algunos sistemas del estado anterior de la técnica se proporciona una superficie imprimible abierta mediante una interacción entre un polímero (por ejemplo, un polímero acrílico) y un compuesto etilénicamente insaturado (por ejemplo, Ebecryl® de Cytec Industries Inc.). Cuando se imprime la película, la tinta húmeda se adhiere a la superficie revestida y, a continuación, cuando la película impresa es curada por radiación, los iniciadores de luz ultravioleta (contenidos en la tinta) inician una reacción de curado radical que forma una reticulación de Ebecryl consigo mismo y la tinta, enlazando así la tinta a la superficie de la película. Los expertos en este campo han evitado normalmente usar agentes de reticulación para enlazar el revestimiento a la película debido al temor de producir una película dura y no imprimible; en su lugar, se ha utilizado normalmente una capa de imprimación independiente en los sistemas de la técnica anterior entre la película y el revestimiento para enlazar la película al revestimiento.

[0017] Sorprendentemente, los presentes inventores han descubierto que se puede utilizar un agente de reticulación en la formulación de revestimientos con el fin de llevar a cabo el enlace sin poner en peligro otras cualidades, como por ejemplo una buena aptitud para la impresión. Los presentes inventores han descubierto que se puede usar un agente de reticulación para enlazar grupos funcionales en la superficie de la película con los grupos funcionales en los componentes de la composición de revestimiento. El agente de reticulación también proporciona a la película una resistencia al agua sin endurecer excesivamente el producto, de forma que la superficie se pueda imprimir con facilidad. De hecho, se han observado mejoras en la aptitud para la impresión.

[0018] El agente de reticulación se utiliza de tal manera que pueda proporcionar una adhesión eficaz (y opcionalmente también una resistencia al agua), mientras que también tiene como resultado una aptitud para la impresión eficaz. Se prefieren los agentes de reticulación que no son isocianatos, ya que los inventores han descubierto que los isocianatos se pueden auto-reticular para producir un componente de poliurea duro y resistente a la impresión. Los inventores han obtenido buenos resultados con carbodiimida y en especial agentes de reticulación de aziridina, y por lo tanto se prefieren estos agentes de reticulación. Los expertos en este campo apreciarán que otros agentes de reticulación, que proporcionan el efecto de enlace y tienen como resultado una aptitud para la impresión eficaz, también se encuentran dentro del ámbito de la presente invención.

35

[0019] El sistema de la presente invención puede contrastarse de nuevo con los sistemas basados en capa de imprimación de la técnica anterior, en los que se forma un enlace por medio de una capa de imprimación independiente que está presente únicamente en la interfaz entre la película y la capa superior y no está presente en la propia capa superior.

[0020] En la presente invención, el agente de reticulación normalmente es capaz de reaccionar con el compuesto etilénicamente insaturado, el cual puede o no formar parte y/o estar suspendido de la estructura fundamental del polímero dispersable en agua. Opcionalmente, la interacción química es una interacción de tres vías que incluye a 5 estos dos materiales y también al polímero, formando de esta manera con eficacia un prepolímero sobre la superficie de la película para la recepción de tinta y posterior curado mediante una curación por radiación.

[0021] Asimismo, el agente de reticulación está presente normalmente en la composición de revestimiento en una cantidad que excede la requerida para la reticulación estequiométrica del polímero dispersable en agua. Esto 10 permite que quede un poco de agente de reticulación disponible para reaccionar con el compuesto etilénicamente insaturado.

[0022] En el sistema sin capa de imprimación de la presente invención, el agente de reticulación está presente preferentemente en todo el revestimiento. El agente de reticulación se extiende preferentemente desde la película 15 (sustrato) donde se une a grupos funcionales sobre la misma (por ejemplo, grupos de ácido, hidroxilo y amino situados sobre ella), a través de toda la capa superior donde reticula el polímero e interactúa químicamente con el compuesto etilénicamente insaturado, hasta la superficie donde encierra el compuesto etilénicamente insaturado y, sin embargo, deja grupos funcionales disponibles en el compuesto etilénicamente insaturado para servir de enlace a la tinta. Es una característica clave de la presente invención que el compuesto etilénicamente insaturado presente 20 en el sistema retiene al menos parte de su insaturación en el punto en el que se aplica tinta al sistema. En otras palabras, el revestimiento comprende un compuesto etilénicamente insaturado que no se cura hasta algún punto que permitiera la eliminación total de la insaturación etilénica del compuesto e impidiera su enlace con una tinta aplicada a la superficie del revestimiento. El compuesto etilénicamente insaturado usado en la formulación de revestimiento de la invención debe tener la capacidad (a través de uno o más de sus grupos etilénicamente 25 insaturados) para enlazarse con una tinta aplicada al revestimiento. Una formulación de revestimiento originalmente formulada con un compuesto etilénicamente insaturado, pero que después se cura antes del entintado, de tal forma que los grupos etilénicamente insaturados suficientes para la adhesión de tinta permanezcan en el revestimiento, no sería de conformidad con la invención.

[0023] La combinación de componentes es tal que se puede utilizar un exceso de agente de reticulación sin que 30 tenga como resultado una película dura, no imprimible o excesivamente reticulada. Algunos agentes de reticulación preferidos son capaces de evitar las desventajas de una reticulación excesiva al utilizar en su lugar una hidrólisis. Los siguientes factores también pueden desempeñar una función, y pueden ser modificados por un experto en esta materia: la reacción con el compuesto etilénicamente insaturado; la interacción de tres vías que tiene en cuenta el 35 polímero; la funcionalidad particular de los materiales, incluido por ejemplo un nivel limitado de funcionalidad de ácido en la composición del polímero; la cantidad de agente de reticulación; y los monómeros elegidos cuando se lleva a cabo la polimerización inicial.

[0024] El mecanismo de la interacción química entre el agente de reticulación y el compuesto etilénicamente 40 insaturado puede ser opcionalmente una reacción de adición nucleófila inducida por base a través del enlace

insaturado (etilénico), por ejemplo una adición de Michael o alternativamente/adicionalmente una reacción Baylis-Hillman.

[0025] La composición de revestimiento es preferentemente una composición de base acuosa; alternativamente, se puede utilizar un sistema basado en disolvente (por ejemplo, MEK, metiletilcetona, o acetato de isopropilo). Se pueden utilizar opcionalmente sistemas basados en disolventes orgánicos en combinación con aglutinantes de poliéster y/o agentes de reticulación aromáticos.

[0026] El compuesto etilénicamente insaturado es preferentemente dispersable o miscible (en contraposición a soluble) en agua.

[0027] El revestimiento de la presente invención puede formar una capa que cubre al menos una cara del sustrato mencionado anteriormente. El polímero dispersable en agua puede ser seleccionado (utilizando un ejemplo no limitante) de entre acrilatos dispersables en agua, uretanos, acrilatos de uretano, copolímeros de estireno-butadieno / anhídrido maleico y mezclas de los mismos. Los polímeros dispersables en agua forman una superficie lisa, formada por películas y receptiva a la tinta.

[0028] Los polímeros acrílicos utilizados como el polímero dispersable en agua incluyen (co)polímeros obtenidos por la polimerización de adición por radicales libres de al menos un monómero de tipo (met)acrílico y opcionalmente de otros compuestos vinílicos o alílicos. Los polímeros acrílicos proporcionan una superficie lisa, formada por películas y receptiva a la tinta.

[0029] Una amplia variedad de polímeros acrílicos son capaces de cumplir este requisito. Los polímeros acrílicos adecuados son homopolímeros de ácido (met)acrílico o (met)acrilato de alquilo; el radical de alquilo tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, o copolímeros de dos o más de los mencionados monómeros de tipo (met)acrílico y opcionalmente de otros compuestos vinílicos o alílicos.

[0030] Como se ha indicado anteriormente, también se puede utilizar adecuadamente un polímero de uretano dispersable en agua. Como ocurre con el polímero acrílico, resulta esencial que este polímero de uretano sea capaz de proporcionar una superficie lisa, formada por películas y receptiva a la tinta.

[0031] Una amplia variedad de polímeros de uretano son capaces de cumplir este requisito. Entre los polímeros de uretano apropiados figuran, por ejemplo, el producto de reacción de un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato formado por reacción de al menos un exceso de un poliisocianato orgánico, un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos reactivos de isocianato y un compuesto reactivo de isocianato que contiene grupos funcionales de sal aniónica (o grupos ácidos que pueden ser convertidos posteriormente a dichos grupos de sal aniónica) o grupos no iónicos y un agente de extensión de cadena que contiene hidrógeno activo.

[0032] El polímero dispersable en agua posee niveles suficientemente bajos de grupos funcionales reactivos para limitar la densidad de reticulación con el fin de proporcionar suficiente resistencia al agua para las propiedades de

película acabada, a la vez que deja una superficie que es receptiva a las tintas de impresión, siendo dichas tintas curables con luz ultravioleta, basadas en agua o basadas en disolvente. Preferentemente, existe menos de un 10% en peso de grupos funcionales reactivos.

5 **[0033]** La cantidad de polímero dispersable en agua es, por ejemplo, de entre 10% y 98%, preferentemente 60%-95% y más preferentemente 74%-92% en términos del peso posterior al secado de la composición de revestimiento.

[0034] La capa de superficie también comprende un compuesto etilénicamente insaturado.

10 **[0035]** Se selecciona el compuesto etilénicamente insaturado para que sea miscible en la fase húmeda de la fase acuosa y para ser compatible en la fase seca con el propio polímero dispersable en agua. En consecuencia, el compuesto etilénicamente insaturado actúa como un plastificante para la capa de superficie, una vez endurecida, permitiendo la fácil penetración de la tinta curable por radiación. Alternativa o adicionalmente, se puede proporcionar el compuesto etilénicamente insaturado como parte del propio polímero dispersable en agua, por ejemplo como una
15 cadena lateral funcional del mismo.

[0036] El compuesto etilénicamente insaturado también debe ser capaz, cuando la película impresa se somete a radiación con el fin de curar la tinta, de reaccionar con los componentes insaturados de la tinta que han penetrado en la capa de superficie.

20

[0037] Esta reacción entre los compuestos etilénicamente insaturados de la capa de superficie y los compuestos insaturados de la tinta curable por radiación forma enlaces químicos entre aquellos compuestos y reticula simultáneamente la capa de superficie, generando de esta manera el producto resistente final.

25 **[0038]** Preferentemente, el compuesto etilénicamente insaturado contiene de 1 a 10 enlaces dobles por molécula y, aún más preferentemente, de 2 a 5 enlaces dobles por molécula (o por grupo funcional en el caso de que el compuesto se proporcione como una cadena lateral suspendida del, o que de otra manera forma parte del, polímero dispersable en agua).

30 **[0039]** Entre los compuestos insaturados etilénicamente adecuados figuran los derivados de éster de ácidos [alfa], [beta]-etilénicamente insaturados, como por ejemplo los ácidos acrílicos o metacrílicos, ácidos itacónicos o citracónicos, ácidos maleicos o fumáricos, etc., con polioles o polioles alcoxilados. Otros compuestos etilénicamente insaturados apropiados incluyen los derivados de prepolímeros u oligómeros de isocianato que han reaccionado con alcoholes etilénicamente insaturados y variantes etoxiladas de los mismos, como por ejemplo el isocianato
35 trifuncional Desmodur (Bayer) que ha reaccionado con metacrilato de etilo hidroxilo. En otras palabras, los compuestos etilénicamente insaturados que se utilizan de conformidad con esta invención pueden contener uno o más enlaces de uretano además de, o en lugar de, uno o más enlaces de éster.

[0040] Entre los polioles apropiados figuran dioles alifáticos saturados como el etilenglicol, el dietilenglicol, el
40 trietilenglicol, el propilenglicol, el dipropilenglicol, el tripropilenglicol, los glicoles de butileno, el glicol de neopentilo, el

butano 1,3- y 1,4-diol, el pentano-1,5-diol, el propanediol 1,6-hexanodiol y 2-metil-1,3. También se pueden utilizar el glicerol, el 1,1,1-trimetilolpropano, el bisfenol A y sus derivados hidrogenados. Los polioles alcoxilados adecuados incluyen los derivados etoxilados o propoxilados de los polioles enumerados anteriormente.

5 **[0041]** Entre los ejemplos de compuestos etilénicamente insaturados que se pueden utilizar de conformidad con esta invención figuran los acrilatos polifuncionales como los acrilatos difuncionales, por ejemplo el diacrilato de 1,4-butano-diol, el diacrilato de 1,6-butano-diol, el diacrilato de neopentilglicol, el diacrilato de trietilenglicol, el diacrilato de polietilenglicol, el diacrilato de tripropilenglicol, el diacrilato de 2,2-dionol, el diacrilato de Bisfenol A, etc., los acrilatos trifuncionales como el triacrilato de pentaeritritol, el triacrilato de trimetilolpropano, etc., los acrilatos
10 tetrafuncionales, etc.

[0042] Se entenderá que también se podrían utilizar los derivados de metacrilato correspondientes a estos derivados de acrilato.

15 **[0043]** Asimismo, se ha descubierto que los derivados de polialilo, como por ejemplo el tetraaliloxietano, son también apropiados. Cytec Industries Inc. comercializa los materiales apropiados a este respecto con el nombre comercial de Ebecryl.

[0044] La cantidad del compuesto etilénicamente insaturado puede estar comprendida, por ejemplo, entre
20 aproximadamente 2% y aproximadamente 90% en peso del polímero acrílico, y preferentemente se encuentra entre aproximadamente 2% y aproximadamente 15% o 2% y 10% (en la presente especificación, todos los porcentajes se basan en peso en seco).

[0045] Entre los agentes de reticulación apropiados figuran agentes de reticulación de carbodiimida y aziridina, y
25 agentes de reticulación descritos en, por ejemplo, WO 02/31016. Los agentes de reticulación pueden formar enlaces entre grupos funcionales de carboxilo, hidroxilo o amina en la interfaz entre la base y la capa superior.

[0046] El agente de reticulación también puede mejorar la dureza y/o resistencia al agua de la capa de superficie depositada sobre la película y, en consecuencia, del producto acabado, y a la vez produce una capa de superficie
30 que, una vez endurecida, permite la fácil penetración de la tinta curable por radiación en la misma.

[0047] Por ejemplo, se puede utilizar entre un 1% y un 10% del agente de reticulación, o más preferentemente, entre un 1% y un 5% o un 2% y un 5%.

35 **[0048]** Por ejemplo, cuando el polímero es un polímero acrílico, la cantidad del agente de reticulación puede ser de hasta un 10% en peso del polímero acrílico, y preferentemente está comprendida entre un 1% y un 5% en peso del polímero acrílico.

[0049] La capa de superficie puede contener todos los otros agentes adicionales, si es necesario, para evitar el
40 bloqueo de una hoja a otra, y para mejorar las propiedades de avance de la hoja, las propiedades antiestáticas, las

propiedades de no transparencia, etc. Estos agentes adicionales se añaden generalmente en una cantidad total que no sobrepasa aproximadamente el 40% en peso del polímero acrílico. Como dicho agente adicional, se puede utilizar, por ejemplo, un pigmento como el óxido de polietileno, el sílice, el gel de sílice, la arcilla, el talco, la tierra de diatomeas, el carbonato de calcio, el sulfato de calcio, el sulfato de bario, el silicato de aluminio, la zeolita sintética, 5 la alúmina, el óxido de zinc, el óxido de titanio, el litopón, el blanco satinado, etc., y agentes catiónicos, aniónicos y no iónicos antiestáticos, etc.

[0050] Por ejemplo, se pueden utilizar un activador de adhesión de tinta y endurecedor de superficie, por ejemplo un sílice coloidal. Un activador de adhesión de tinta y endurecedor de superficie puede, por ejemplo, estar presente 10 en una cantidad comprendida entre un 5% y un 20%.

[0051] Entre los materiales antibloqueo adecuados que se pueden usar figuran el sílice, las arcillas, los polímeros no formadores de película (por ejemplo, las dispersiones y glóbulos de PMMA (polimetilmetacrilato)), por ejemplo en una cantidad de adición de 0,1% a 3%, preferentemente 0,1% a 1,0%.

15

[0052] Se puede utilizar agua para proporcionar sólidos de revestimiento de aproximadamente 5% a 20%.

[0053] De conformidad con la presente invención, se puede aplicar la capa de superficie como una dispersión acuosa de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 2,5 g/m² en el sustrato por el método de revestimiento 20 por rodillos, revestimiento por cuchilla, revestimiento por aspersión, revestimiento por cuchilla de aire, revestimiento por barra varilla, huecogrado inverso, etc., sobre el sustrato y luego someterlo a una operación de secado, por ejemplo en un horno de aire caliente.

[0054] Después de la fase de secado, la capa de superficie comprende por tanto el polímero dispersable en agua, 25 reticulado sin problemas por el agente de reticulación e, incluido en la matriz de polímero acrílico, el compuesto etilénicamente insaturado. Esto permite la fácil penetración de la tinta curable por radiación en la capa de superficie, así como su posterior reacción con el compuesto etilénicamente insaturado.

[0055] La presente invención no utiliza una capa de imprimación. Sin embargo, antes de aplicar la capa de 30 superficie, si no hay disponible una funcionalidad suficiente en la superficie del sustrato, puede ser opcionalmente tratada previamente de una manera convencional con el fin de mejorar la humectación y la adherencia. A tal fin es posible, por ejemplo, tratar previamente el sustrato mediante el efecto corona, la descarga corona, una llama o productos químicos oxidantes, pero se entenderá que pueden ser adecuadas todas las técnicas conocidas destinadas a mejorar la superficie de un elemento similar a una hoja para la aplicación de una composición.

35

[0056] Se puede cubrir una cara inversa del sustrato, es decir, una cara no cubierta por la capa de superficie, con una capa de adhesivo sensible a la presión que consiste en un agente adhesivo sensible a la presión que se utiliza comúnmente. Asimismo, si es necesario, una película u hoja de desprendimiento que consiste en un agente de desprendimiento puede cubrir la capa de adhesivo sensible a la presión. Se puede utilizar esta laminación que

comprende la hoja de impresión de conformidad con esta invención como una etiqueta adhesiva que se puede fijar a la mayoría de los tipos de superficie.

[0057] Por consiguiente, otro aspecto de la invención se refiere a una película imprimible destinada a etiquetas que comprende un sustrato del cual solo una cara está recubierta con una capa de superficie y del cual la otra cara está revestida con una capa de adhesivo sensible a la presión, la cual se encuentra a su vez recubierta con una película u hoja de desprendimiento.

[0058] Otro aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de una película imprimible que comprende la fase de revestimiento de al menos un lado de un sustrato con una dispersión acuosa que comprende un polímero dispersable en agua y un compuesto etilénicamente insaturado, un agente de reticulación apropiado y opcionalmente aditivos convencionales, y que comprende además la fase de secado del revestimiento obtenido de esta manera.

[0059] El proceso de fabricación de una película imprimible puede comprender opcionalmente, antes de la etapa de revestimiento de al menos una cara del sustrato, una fase de tratamiento previo adicional del sustrato (como, por ejemplo, el tratamiento por descarga corona).

[0060] En una realización particular dirigida a la preparación de etiquetas, solo una cara de dicho sustrato está revestida con una capa de superficie y el sustrato con una cara revestida obtenido de esta manera está revestido con un adhesivo sensible a la presión o, en una variante, el adhesivo sensible a la presión puede ser transferido desde un soporte de desprendimiento con el que se combina el sustrato revestido.

[0061] Otro objetivo de la presente invención hace referencia a una película impresa que comprende un sustrato del cual al menos una cara está revestida con una capa de superficie que comprende un polímero dispersable en agua, un compuesto etilénicamente insaturado y un agente de reticulación apropiado; dicha cara revestida del sustrato se imprime por métodos convencionales, como por ejemplo la impresión offset, el huecograbado, la flexografía, la serigrafía y la tipografía usando tinta curable por radiación y que posteriormente es curada por radiación.

30

[0062] Las formulaciones de tinta para la curación por radiación generalmente contienen pigmentos, vehículos, disolventes y aditivos. Los disolventes en estos sistemas son monómeros de baja viscosidad, capaces de reaccionar por sí mismos (es decir, de ser utilizados como diluyentes reactivos). El vehículo normalmente se compone de una resina derivada de monómeros, prepolímeros u oligómeros insaturados, como por ejemplo derivados de acrilatos que son capaces de reaccionar con el compuesto etilénicamente insaturado de la capa de superficie. Para una tinta ultravioleta, los "aditivos" contienen una gran cantidad de fotoiniciadores que responden a los fotones de luz ultravioleta para iniciar la reacción del sistema.

[0063] Se puede generalizar una formulación de tinta ultravioleta como:

	Pigmento	15-20%
	Prepolímeros	20-35%
	Vehículo	10-25%
	Fotoiniciadores	2-10%
5	Otros aditivos	1-5%.

[0064] Para una tinta curable por haz de electrones, los “aditivos” no contienen generalmente ningún fotoiniciador.

[0065] Los monómeros de baja viscosidad, a veces denominados diluyentes, son capaces de reacciones químicas
10 que tienen como resultado su incorporación plena a la matriz final de polímero.

[0066] El vehículo ofrece la parte de “resina dura” de la formulación. Típicamente, estas se derivan de resinas sintéticas, como por ejemplo uretanos, epóxidos y poliésteres que han sido modificados por reacción con compuestos que llevan grupos etilénicos, como por ejemplo ácido (met)acrílico, hidroxietil(met)acrilato, producto de
15 reacción de caprolactona con compuestos insaturados que llevan un grupo hidroxilo y similares.

[0067] Se podrían hacer ajustes apropiados en la selección de los prepolímeros y monómeros utilizados con el fin de alcanzar las viscosidades requeridas para los diferentes métodos de la aplicación.

20 **[0068]** Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una película impresa que comprende las siguientes fases:

- a) el revestimiento de un sustrato con una dispersión acuosa que comprende un polímero dispersable en agua, un compuesto etilénicamente insaturado y un agente de reticulación adecuado;
- b) el secado del revestimiento obtenido de esta manera;
- 25 c) el entintado del revestimiento seco con tinta curable por radiación;
- d) la curación de la tinta con radiaciones ultravioleta o de haz de electrones.

[0069] Cabe destacar que se pueden realizar las fases diferentes de este proceso en las mismas condiciones (velocidad, costes, etc.) que con la capa de superficie convencional.
30

[0070] Por último, la invención se refiere también a una película impresa obtenida mediante el entintado de una película imprimible de acuerdo con la invención, y especialmente a una etiqueta impresa obtenida de esta forma.

[0071] En la Figura 1 se muestra un ejemplo de una película con revestimiento, de manera esquemática y no a
35 escala, de conformidad con la presente invención.

EJEMPLOS

[0072] Se ofrecen los siguientes Ejemplos con el fin de ilustrar la presente invención, los cuales pueden utilizarse para revestir una película de sustrato de acuerdo con técnicas convencionales.

5

[0073] Las materias primas utilizadas en estos ejemplos provienen de los siguientes proveedores: Cytec Surface Specialties S.A./N.V. Anderlechtstraat, 33, 1620 Drogenbos, [Bélgica]; Oficina central europea de Alberdingk Boley GmbH, Düsseldorf Str. 53, 47829 Krefeld, Alemania; Cray Valley [Ltd], Laporte Road, Stallingborough, North East Lincolnshire, DN41 8DR, Inglaterra; Xama Aziridenes Flevo Chemie (Nederland) B.V., Havendijk 8a, 3846 AD Harderwijk, Países Bajos; Gasil Silica INEOS Silicas Limited, Warrington, Inglaterra WA5 1AB; Baxenden Chemicals Ltd, Paragon Works, Worsley Street, Rising Bridge, Accrington, BB5 2SL, Inglaterra; Bayer Material Science 100 Bayer Road, Pittsburgh, Pensilvania, 15205, Estados Unidos de América; Grace Davison, Oak Park Business Centre, Alington Road, Little Barford, St. Neots, Cambridgeshire PE19 6WL, Inglaterra; NIPPON SHOKUBAI EUROPE N.V. Haven 1053, Nieuwe Weg1, B-2070 Zwijndrecht, Bélgica; Nissando Industries Inc. 1-2-3, Onodai Midori-ku, China; DSM NeoResins+ Sluisweg 12, P.O. Box 123 5140 AC Waalwijk, Países Bajos.

Muestra 1**[0074]**

20	Copolímero acrílico (Craymul 8500; Cray Valley)	82,8 (74,0 – 90,9) %
	Sílice (Gasil HP250; Crossfield)	0,2 (0,1 – 1,0) %
	Sílice coloidal (Ludox x30; GRACE Davison)	12 (5 – 20) %
	Ebecryl 160 (Cytec)	3 (2 – 10) %
	XAMA-7 (agente de reticulación de aziridina polifuncional; Bayer Polymers)	2 (2 – 5) %
25	Agua para proporcionar sólidos de revestimiento de aprox.	5 – 20%

Muestra 2**[0075]**

30	Copolímero acrílico (Craymul 8405; Cray Valley)	81,5 (74,0 – 90,9) %
	Sílice (Seahostar KE250; Nippon Shokubai)	0,5 (0,1 – 1,0) %
	Sílice coloidal (Bindzil 15/500; GRACE Davison)	5 – 20 %
	Ebecryl 160 (Cytec)	5 (2 – 10) %
	PFAZ 322 (agente de reticulación de aziridina polifuncional; Bayer Polymers)	3 (2 – 5) %
35	Agua para proporcionar sólidos de revestimiento de aprox.	5 – 20 %

Muestra 3**[0076]**

40	Dispersión de poliuretano (Witcobond 315-40; Baxenden Chemicals)	33 %
	Copolímero acrílico (Craymul 8500; Cray Valley)	42,8 (41,0 – 57,9) %

	Sílice (Seahostar KE250; Nippon Shokubai)	0,5 (0,1 – 1,0) %
	Sílice coloidal (Ludox x30; GRACE Davison)	15 (5 – 20) %
	Ebecryl 160 (Cytec)	5 (2 – 10) %
5	XAMA-2 (agente de reticulación de aziridina polifuncional; Bayer Polymers)	3,7 (2 – 5) %
	Agua para proporcionar sólidos de revestimiento de aprox.	5 – 20 %

[0077] (Los intervalos indicados entre paréntesis en las muestras 1-3 anteriores son intervalos preferidos para los materiales indicados, y los números señalados antes de los paréntesis son ejemplos específicos de formulaciones contempladas dentro de los intervalos preferidos sugeridos).

[0078] Se prepararon las siguientes formulaciones más específicas de conformidad con la invención, o se prepararon de una forma adecuada para realizar pruebas de laboratorio en ausencia de un componente antibloqueo indicado, y se sometieron a pruebas como se describe a continuación:

15

Ejemplo 1

[0079]

Componente	% seco	Descripción
Alberdingk U3305	76,96	Dispersión de acrilato de poliuretano
Ludox X30	10,00	Sílice coloidal
Antibloqueo	1,00	Partículas de PMMA
Sartomer CN 133	7,00	Triacrilato de oligómero alifático
Dowfax 2A1	0,04	Surfactante de dispersión
CX 100	5,00	Agente de reticulación de aziridina (DSM)

20

Ejemplo 2

[0080]

Componente	% seco	Descripción
Ucecoat 7655	85,00	Acrilato de poliuretano de Cytec con insaturación etilénica incorporada en la estructura fundamental del polímero
Ludox X30	10,00	Sílice coloidal
Antibloqueo	1,00	Partículas de PMMA
PZ-28	400	Agente de reticulación de aziridina (Poliaziridina, LLC)

25

Ejemplo 3

[0081]

Componente	% seco	Descripción
Alberdingk U3305	76,96	Dispersión de acrilato de poliuretano
Ludox X30	10,00	Sílice coloidal
Antibloqueo	1,00	Partículas de PMMA
Sartomer CN133	7,00	Triacrilato de oligómero alifático
Dowfax 2A1	0,04	Surfactante de dispersión
Carbodilite E-03A	5,00	Agente de reticulación de carbodiimida (Nissindo Industries)

5

Ejemplo 4

[0082]

Componente	% seco	Descripción
Ucecoat 7655	64,56	Acrilato de poliuretano de Cytec con insaturación etilénica incorporada en la estructura fundamental del polímero
Ludox X30	10,00	Sílice coloidal (Grace Davidson) [sic]
Antibloqueo	1,00	Partículas de PMMA
CX 100	4,00	Agente de reticulación de aziridina (DSM)
R610	20,00	Dispersión de poliuretano (DSM)

10

Ejemplo 5

[0083]

Componente	% seco	Descripción
Ucecoat 7655	77,96	Acrilato de poliuretano de Cytec con insaturación etilénica incorporada en la estructura fundamental del polímero
Ludox X30	10,00	Sílice coloidal
Antibloqueo	1,00	Partículas de PMMA
CX 100	4,00	Agente de reticulación de aziridina
Sartomer 454	7,00	TMPTA etoxilado (Sartomer)
Dowfax 2A1	0,04	Surfactante de dispersión

15

[0084] A continuación se muestran otras formulaciones más específicas contempladas de conformidad con la invención:

5 Ejemplo 6

[0085]

Componente	% seco	Descripción
Aiberdingk U3305	76,96	Dispersión de acrilato de poliuretano
Bindzil 30/310	10,00	Sílice coloidal
Antibloqueo	1,00	Partículas de PMMA
Ebecryl 1160	7,00	TMPTA etoxilado (Cytec)
Dowfax 2A1	0,04	Surfactante de dispersión
CX 100	4,00	Agente de reticulación de aziridina

10

Ejemplo 7

[0086]

Componente	% seco	Descripción
Aiberdingk U3305	76,96	Dispersión de acrilato de poliuretano
Bindzil 30/310	10,00	Sílice coloidal
Antibloqueo	1,00	Partículas de PMMA
Sartomer 454	7,00	TMPTA etoxilado
Dowfax 2A1	0,04	Surfactante de dispersión
Ucarlink XL29SE	5,00	Agente de reticulación de carbodiimida (Dow Chemicals)

15

[0087] Los sistemas de estas muestras y ejemplos deben poseer un tiempo útil de empleo de aproximadamente 8 a 12 horas antes de que se consuma el agente de reticulación. Sin embargo, la adición de otros agentes de reticulación revitaliza la formulación sin tener efectos significativos sobre las propiedades de la película terminada.

20 **[0088]** Después del revestimiento de las formulaciones específicas de los Ejemplos 1-5 sobre una película, la película revestida se secó en un horno de aire caliente y a continuación se imprimió en un proceso de impresión serigráfica con tintas de serigrafía curables a luz ultravioleta disponibles comercialmente en 5 a 15 g/m². Entre los

ejemplos figuran las tintas RN752 y 650-CWHD de FUJIFILM SERICOL, la tinta UVSF-172 de PARAGON INKS, las tintas de Serie RSP de NORCOTE o Combiwhite USW90004 y la tinta UVOSCREEN II(tm) de FLINT INKS.

[0089] La película impresa obtenida de esta manera fue curada con luz ultravioleta usando potencias de lámparas 5 ultravioleta de condiciones comerciales típicas de 100-200 W/cm a una velocidad de prensa normal de 50-100 m/min.

[0090] La película impresa obtenida finalmente fue sometida a pruebas de conformidad con el siguiente método:

10 La exposición a condiciones extremas de humedad a altas temperaturas (típicamente > 90 °C) y bajas temperaturas (0 °C), seguida inmediatamente de pruebas de resistencia al rayado. Cada uno de los Ejemplos 1-5 pasaron con éxito la prueba de altas temperaturas, y el Ejemplo 3 pasó con éxito una prueba modificada de bajas temperaturas a 4 °C.

15 **[0091]** Se prevén resultados similares en relación con cada uno de los Ejemplos 6 y 7, y con los ejemplos específicos formulados de conformidad con las Muestras 1 a 3.

[0092] Los resultados mostraron que el nuevo sistema sin capa de imprimación de la presente invención proporciona una película impresa excelente apropiada para el etiquetado en, por ejemplo, la industria de las bebidas.

20

REIVINDICACIONES

1. Una película imprimible que comprende un sustrato y al menos una capa de superficie formada a partir de una composición de revestimiento y que comprende: un aglutinante que es un polímero dispersable en agua; un
5 compuesto etilénicamente insaturado que es dispersable en agua y miscible (o está enlazado) con dicho polímero dispersable en agua; y un agente de reticulación, en el que el mencionado agente de reticulación es apropiado para enlazar y adherir de forma eficaz el revestimiento al sustrato, en el que dicho compuesto etilénicamente insaturado retiene al menos parte de su insaturación después de la reacción con el agente de reticulación, y en el que la película no comprende una capa de imprimación.
- 10
2. Una película imprimible, tal y como se describe en la reivindicación 1, en la que el enlace en el producto final se produce entre el agente de reticulación y el compuesto etilénicamente insaturado.
3. Una película imprimible, tal y como se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que:
15 el mencionado polímero dispersable en agua está presente en una cantidad de 10% a 98% en peso después del secado de la composición de revestimiento; y/o
el mencionado compuesto etilénicamente insaturado está presente en una cantidad de 2% a 90% en peso después del secado de la composición de revestimiento; y/o
el mencionado agente de reticulación está presente en una cantidad de 1% a 5% en peso después del
20 secado de la composición de revestimiento.
4. Una película imprimible, tal y como se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que:
el mencionado polímero dispersable en agua se selecciona de entre acrilatos dispersables en agua, uretanos, acrilatos de uretano, copolímeros de estireno-butadieno / anhídrido maleico y mezclas de los mismos; y/o
25 el mencionado agente de reticulación comprende un agente de reticulación de carbodiimida o un agente de reticulación de aziridina.
5. Una película imprimible, tal y como se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto etilénicamente insaturado es capaz de formar un enlace covalente con una tinta en virtud de los grupos
30 etilénicamente insaturados existentes en el revestimiento en el momento en que la tinta se aplica al mismo.
6. Una película imprimible, tal y como se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que:
o bien la película comprende una segunda capa de superficie, apropiada para la adhesión, opcionalmente en la que la segunda capa de superficie está formada a partir de una composición de revestimiento como la definida
35 en cualquiera de las reivindicaciones comprendidas entre la 1 y la 5, y que no comprende una capa de imprimación;
o bien
solo una cara está revestida con una capa de superficie y la cara inversa del sustrato está cubierta con una capa adhesiva sensible a la presión.

7. Una película imprimible, tal y como se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el sustrato se selecciona de entre el grupo integrado por películas poliméricas, películas de poliolefina, películas de poliolefina orientadas, papeles, papeles sintéticos, telas tejidas, telas no tejidas, láminas cerámicas, hojas de fibras metálicas, hojas metalizadas (película), láminas metálicas, placas metálicas y hojas compuestas de múltiples capas 5 formadas por la combinación de dichos materiales.
8. Una película impresa que comprende una película imprimible, tal y como se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y que además lleva una impresión.
- 10 9. Un proceso para la fabricación de una película imprimible, tal y como se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores comprendidas entre la 1 y la 7, que comprende la fase de revestimiento de al menos un lado del sustrato con una dispersión acuosa que comprende la composición de revestimiento, tal y como se describe en cualquiera de las reivindicaciones comprendidas entre la 1 y la 5, y que además comprende la fase de secado del revestimiento obtenido de esta manera.
- 15
10. Un proceso para la fabricación de una película impresa, tal y como se describe en la reivindicación 8, que comprende las fases de la reivindicación 9 y además comprende las fases siguientes: el entintado del revestimiento secado con una tinta curable por radiación; y la curación de la tinta con radiaciones por luz ultravioleta o haz de electrones.
- 20
11. Un proceso, de conformidad con la reivindicación 10, en el que la tinta se aplica al revestimiento en un momento en el que se ha aplicado el revestimiento a una película por medio de una fase de revestimiento y se ha suministrado la película revestida a una estación de impresión.
- 25 12. Una película impresa, tal y como se describe en la reivindicación 8, en forma de una etiqueta; dicha película se combina, antes o después de la impresión, con una capa adhesiva sensible a la presión y opcionalmente con una película de desprendimiento.
- 30 13. Un envase, por ejemplo una botella, etiquetado con una etiqueta como la descrita en la reivindicación 12.

**Sustrato de impresión (*facestock*) para etiquetas
sin capa de imprimación**

Capa superior sin capa de imprimación
Tratamiento de corona en aire
Polímero externo: polímero extrusionable funcional. Esto es, terpolímero propileno-etileno-butileno
Polímero interior: homopolímero polipropileno isotáctico o un propileno aleatorio – copolímero de etileno, y potencialmente agentes de formación de vacíos y/o de pigmentación.
Polímero externo: polímero extrusionable funcional. Esto es, terpolímero propileno-etileno-butileno

Fig. 1