

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 512**

51 Int. Cl.:

B41M 1/18	(2006.01)	B41M 1/04	(2006.01)
B41M 7/00	(2006.01)	B41M 1/26	(2006.01)
B32B 15/04	(2006.01)	B41M 1/28	(2006.01)
B32B 15/085	(2006.01)	B41M 1/30	(2006.01)
B32B 15/09	(2006.01)	C09D 11/101	(2014.01)
B32B 15/12	(2006.01)	B41M 1/02	(2006.01)
B32B 15/20	(2006.01)	B32B 15/088	(2006.01)
B32B 27/08	(2006.01)		
B32B 27/10	(2006.01)		
B32B 27/16	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2012 E 12800627 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015 EP 2720877**

54 Título: **Método para imprimir embalajes con tintas curables por haz de electrones**

30 Prioridad:

17.06.2011 US 201113162810

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

23.03.2016

73 Titular/es:

**IDEON LLC (100.0%)
249 Homestead Road Building 5 Unit 1
Hillsborough, New Jersey 08844, US**

72 Inventor/es:

**LAKSIN, MIKHAIL y
CHATTERJEE, SUBHANKAR**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 564 512 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 embalajes con tintas curables por haz de electrones

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un método para imprimir y decorar materiales de embalaje, como papel, cartón, metales y varias películas de polímero flexible y rígido mediante la 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 básicamente libres de componentes volátiles como solventes orgánicos, solventes inorgánicos, agua y fracciones de bajo peso molecular antes, durante y después de la exposición a irradiación de haz de electrones.

10 Descripción de la técnica relacionada

Los procesos de embalaje impreso y de impresión y decoración multicolor usados en la fabricación de materiales de embalaje típicamente requieren la impresión secuencial de capas de tinta de un solo color. Cuando se desea una reproducción de imágenes de alta calidad, es importante evitar mezclar una capa de tinta aplicada anteriormente con una capa de tinta aplicada posteriormente. Esta mezcla de capas típicamente lleva a defectos visuales de la imagen impresa. La técnica de la impresión ha abordado este problema de varias formas diferentes. La forma habitual de evitar la mezcla indeseable de colores es secar o curar cada capa de tinta aplicada antes de la aplicación de una siguiente capa de tinta. Si bien este método es eficaz, tiene una gran desventaja debido a que requiere un secado completo después de la aplicación de cada capa consecutiva de tinta. Lograr el secado consume tiempo y energía. Como resultado, se reduce la productividad y aumentan los costos de producción. Una alternativa al secado se puede encontrar en la impresión flexográfica con tintas curables ultravioletas (UV). Las tintas UV no tienen diluyentes volátiles y cada capa de tinta se cura individualmente antes de aplicar capas consecutivas de tinta. Durante este proceso, cada capa de tinta se somete a un cambio considerable en la viscosidad desde una viscosidad relativamente baja de 500-2000 mPa·s a una indefinidamente alta (polímero sólido). Este proceso permite una impresión estable y de alta calidad pero requiere la introducción de monómeros acrílicos de bajo peso molecular y fotoiniciadores volátiles de bajo peso molecular. Esta tecnología no está hecha para cumplir con los requisitos de poco olor y migración de los embalajes de alimentos y/o productos farmacéuticos. La patente estadounidense 6,772,683 introduce un proceso de atrape húmedo de capas secuenciales en donde las tintas flexográficas curables por energía contienen 5 % a 50 % de diluyentes volátiles como agua. La pérdida de agua por la evaporación lleva al desarrollo de viscosidad y gradientes de pegajosidad entre las capas de tinta aplicadas anteriormente y las siguientes. Incluso una pequeña pérdida de agua, p. ej. una pérdida de agua del 5 %, puede causar un aumento de 10 veces en la viscosidad durante el proceso de impresión. Una desventaja principal de este proceso es que la pérdida continua de agua durante el proceso de impresión también lleva 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) crea problemas como agotamiento, filtración y salpicaduras de la tinta. La administración de esta tinta a la superficie de impresión requiere un aparato muy sofisticado y costoso con múltiples bombas y controles de viscosidad.

En la impresión offset litográfica, las tintas se formulan inicialmente sin diluyentes volátiles pero debido a la mezcla con soluciones de fuente, se les exige que mantengan una hidrofiliidad del área que no es de imagen en la placa de impresión litográfica. Como resultado, las tintas litográficas siempre contienen entre 5 % y 15 % de agua (solución de fuente), lo que incontrolablemente cambia la viscosidad de la tinta dependiendo del estado de la emulsión formada entre la tinta y la solución de fuente. Estas variaciones en la viscosidad hacen que la impresión offset litográfica de imágenes multicolores sea bastante desafiante y difícil de controlar. Está claro que hay una necesidad de un método simple de impresión y decorado que permita aplicar capas secuenciales de tinta que no cambien sustancialmente la viscosidad durante el proceso de impresión multicolor y no requiera unidades de curado o secado individuales complicadas y costosas. Tales tintas deberían cumplir con todos los requisitos principales de las aplicaciones de embalaje que incluyen poco olor y migración necesarios para alimentos, productos farmacéuticos u otros artículos que son sensibles a los residuos que migran de su embalaje.

Hay una gran necesidad de nuevos embalajes impresos y métodos para imprimir y decorar los materiales de embalaje que tengan una calidad de imagen muy alta pero que igualmente cumplan con los altos estándares de aptitud para el uso respecto de la resistencia del producto y que cumplan con la Agencia de Alimentos y Medicamentos de Estados Unidos (FDA, por sus siglas en inglés) y otras agencias reguladoras mundiales cuyos requisitos se hayan establecido para proteger a los alimentos de la alteración. La técnica de la impresión y decoración de embalajes está dominada por procesos de tinta líquida que se basan en secar o curar las capas individuales de tinta mediante evaporación de agua o compuestos orgánicos volátiles. Estos procesos consumen grandes cantidades de energía y con frecuencia afectan negativamente el ambiente debido a la emisión de solventes de gases de invernadero a la atmósfera. Muchos intentos de introducir soluciones curables por energía, como flexografía ultravioleta (UV) y de haz de electrones (EB) o procesos de impresión offset litográfica UV y EB ayudan a reducir las emisiones pero complican los procesos de impresión o generan compuestos de bajo peso molecular de embalaje inadecuados de alimentos y productos farmacéuticos como fotoiniciadores y luego subproductos que pueden alterar los alimentos u otros contenidos a través

de migración. Es posible imprimir y decorar materiales de embalaje con tintas de impresión curables por EB que básicamente no cambian la viscosidad durante todo el proceso de impresión, lo que hace que el proceso sea muy sólido y fácil de controlar, y que básicamente no tengan ningún compuesto de bajo peso molecular que pueda alterar el olor, generar un mal sabor de los alimentos o migrar desde la película curada. Por lo tanto, según la presente invención, se puede lograr un proceso de impresión multicolor mediante la aplicación a un sustrato de capas secuenciales de tintas curables por haz de electrones que tienen una viscosidad de aproximadamente 5000 mPa*s o más, que no cambia sustancialmente durante el proceso de impresión. Estas tintas básicamente no tienen compuestos orgánicos volátiles de bajo peso molecular antes, durante y después de la exposición a irradiación de haz de electrones. Luego del curado, estas tintas básicamente no contienen especies migrables a un nivel que excede 50 partes por billón (ppb) como lo requiere la Agencia de Alimentos y Medicamentos de Estados Unidos (FDA) para los materiales de embalaje de alimentos. Las tintas curables por haz de electrones de la invención son una mezcla de un colorante y un componente etilénicamente insaturado. El proceso de la invención se puede usar para imprimir y decorar varios materiales de embalaje.

Para la construcción de embalaje impreso, se aplican capas adicionales a las capas de tinta. Estas pueden incluir una o más capas de composición de recubrimiento, una o más capas adhesivas y uno o más sustratos adicionales. Los sustratos adicionales pueden, por ejemplo, adherirse, laminarse o extruirse sobre las capas anteriores.

La publicación de patente estadounidense 2009/0301331 A1 muestra los pasos de aplicar una capa de una primera tinta fluida a una superficie de un sustrato; aplicar una capa de una segunda tinta fluida a la capa de la primera tinta fluida; aplicar una o más capas adicionales de tinta fluida al menos a una capa anterior y exponer dichas capas a radiación de haz de electrones. Sin embargo, la publicación de patente estadounidense 2009/0301331 A1 no muestra el paso de aplicar una capa de una composición de recubrimiento casi visualmente transparente con una viscosidad de aproximadamente 2000 mPa*s o menos al menos a una capa anterior.

Compendio de la invención

La invención proporciona un método para imprimir que comprende:

- a) aplicar una capa de una primera tinta fluida a una superficie de un sustrato, cuya primera tinta fluida comprende una mezcla de al menos un colorante y al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, cuya primera tinta fluida tiene un máximo de 10% de componentes volátiles; después de eso
- b) aplicar una capa de una segunda tinta fluida a la capa de la primera tinta fluida, cuya segunda tinta fluida comprende una mezcla de al menos un colorante y al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, cuya segunda tinta fluida tiene un máximo de 10% de componentes volátiles; después de eso
- c) opcionalmente aplicar de manera secuencial una o más capas adicionales de tinta fluida adicional al menos a una capa anterior, cuya tinta fluida adicional comprende una mezcla de al menos un colorante y al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, cuya tinta fluida adicional tiene un máximo de 10% de componentes volátiles; y después de eso
- d) simultáneamente exponer dichas capas a suficiente radiación de haz de electrones para hacer que el monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado en dichas capas se polimerice o reticule de modo que se seque; en donde la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida y cada tinta fluida adicional, si la hay, tiene una viscosidad de aproximadamente 5.000 mPa*s o más; y en donde la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida y cada tinta fluida adicional, si la hay, mantiene un aumento máximo de 10 % en la viscosidad antes de la radiación de haz de electrones.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra una realización de la invención que comprende un sustrato, una serie de capas de tinta que forman una imagen multicolor y una capa de composición de recubrimiento aplicada.

La Figura 2 muestra otra realización de la invención que comprende múltiples sustratos, una serie de capas de tinta aplicadas y expuestas a haz de electrones que forman una imagen multicolor y una capa de composición de recubrimiento aplicada.

La Figura 3 muestra otra realización de la invención que comprende múltiples sustratos, una capa de aluminio, una serie de capas de tinta aplicadas y expuestas a haz de electrones que forman una imagen multicolor y una capa de composición de recubrimiento aplicada.

La Figura 4 muestra otra realización de la invención en donde las capas de tinta multicolores se imprimen en el lado inverso de la película. En la última capa de tinta hay una capa de composición adhesiva. En la capa de composición adhesiva hay uno o más sustratos adicionales.

La Figura 5 muestra otra realización de la invención en donde la imagen multicolor se imprime en un sustrato plástico de múltiples capas que incluye una capa de aluminio y luego una película plástica se lamina mediante un adhesivo curable por haz de electrones.

5 La Figura 6 muestra otra realización de la invención en donde un sustrato adicional se lamina sobre la capa de tinta que se aplicó y secó por último, como mediante una capa adhesiva de laminado.

La Figura 7 muestra otra realización de la invención en donde la imagen multicolor se imprime en el lado inverso de una película plástica y luego otra película plástica se lamina por extrusión a la película plástica impresa en el lado inverso.

Descripción detallada de la invención

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

Los compuestos etilénicamente insaturados útiles incluyen de manera no exclusiva un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado. Los compuestos etilénicamente insaturados preferidos incluyen de manera no exclusiva un acrilato, un metacrilato, un epoxi, un éster de rosin, una resina de hidrocarburo, un compuesto de vinilo, un compuesto de polivinilpirrolidona, un copolímero que contiene polivinilpirrolidona, un compuesto de estireno anhídrido maleico, un compuesto de uretano o combinaciones de los mismos. Estos incluyen acrilatos de epoxi, acrilatos de poliéter, acrilatos de poliuretano, acrilatos de poliéster y acrilatos etoxilados o propoxilados de dos o múltiples funciones. Entre los materiales que se pueden usar se encuentran los compuestos orgánicos polifuncionales terminalmente insaturados que incluyen los poliésteres de ácidos etilénicamente insaturados como ácido acrílico y ácido metacrílico y un alcohol polihídrico. Ejemplos de algunos de estos compuestos polifuncionales son los poliácridatos y polimetacrilatos de trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, etilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, glicerina, sorbitol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol y poliésteres con un grupo terminal hidroxilo, resinas epoxi con un grupo terminal hidroxilo y poliuretanos con un grupo terminal hidroxilo. En este grupo de compuestos orgánicos terminalmente insaturados también se incluyen los compuestos de polialilo y polivinilo como ftalato de dialilo y tetraaliloxietano y adipato de divinilo, butano divinil éter y divinilbenceno. Estos se pueden ejemplificar adicionalmente como acrilatos de alcohol primario o polihídrico u oligoacrilatos 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 pentaeritritol, acrilatos de epoxi, acrilatos de oligoéster, acrilatos de uretano o similares. También se pueden ejemplificar como metacrilatos de alcohol primario o polihídrico 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 alil alcohol, dialil éter, dialil adipato, ftalato de dialilo, dialilatos de ambos extremos de poliuretano de bajo peso molecular o similares.

35 En una realización, el compuesto etilénicamente insaturado puede estar presente en una composición de tinta en una cantidad de aproximadamente 55 a aproximadamente 95 por ciento en peso según el peso de la composición total de tinta. En otra realización, el compuesto etilénicamente insaturado puede estar presente en una composición de tinta en una cantidad de aproximadamente 40 a aproximadamente 80 por ciento en peso según el peso de la composición total de tinta.

40 La composición de tinta comprende entonces al menos un colorante que puede ser un pigmento o tinte, pese a que 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 pigmento dieléctrico o combinaciones de los mismos.

Como colorante de tinte o pigmento se puede usar cualquier tinte o pigmento adecuado sin limitación siempre y cuando el colorante sea dispersable con el compuesto etilénicamente insaturado. Ejemplos de pigmentos adecuados incluyen tóner violeta VT-8015 (Paul Uhlich); Paliogen® Violeta 5100 (BASF); Paliogen® Violeta 5890 (BASF); Violeta permanente VT 2645 (Paul Uhlich); Heliogen® verde L8730 (BASF); Argyle verde XP111 -S (Paul Uhlich); tóner verde brillante GR 0991 (Paul Uhlich); Lithol® escarlata D3700 (BASF); Solvente rojo 49; Pigmento rojo 57:1 ; rojo toluidina (Aldrich); escarlata para Thermoplast NSD PS PA (Ugine.Kuhlmann de Canadá); E.D. rojo toluidina (Aldrich); tóner litol rubina (Paul Uhlich); Lithol® escarlata 4440 (BASF); Bon rojo C (Dominion Color Company); Royal rojo brillante RD-8192 (Paul Uhlich); Oracet® rosa RF (Ciba-Geigy); Paliogen® rojo 3871K (BASF); Paliogen® rojo 3340 (BASF); Lithol® escarlata rápido L4300 (BASF); Solvente azul 808; Heliogen® azul L6900, L7020 (BASF); Heliogen® azul K6902, K6910 (BASF); Heliogen® azul D6840, D7080 (BASF); Sudan azul OS (BASF); Neopen® azul FF4012 (BASF); PV azul rápido B2G01 (American Hoechst); Irgalite® azul BCA o Irgalite® azul NGA (Ciba-Geigy); Paliogen® azul 6470 (BASF); Sudan II (rojo anaranjado) (Matheson, Coleman Bell); Sudan II (anaranjado) (Matheson, Coleman Bell); Sudan anaranjado G (Aldrich), Sudan anaranjado 220 (BASF); Paliogen® anaranjado 3040 (BASF); Ortho anaranjado OR 2673 (Paul Uhlich); Solvente amarillo 162; Paliogen® amarillo 152, 1560 (BASF); Lithol® amarillo rápido 0991 K (BASF); Paliotol® amarillo 1840 (BASF); Novoperm® amarillo FGL (Hoechst); amarillo permanente YE

0305 (Paul Uhlich); Lumogen® amarillo D0790 (BASF); Suco- amarillo L1250 (BASF); Suco- amarillo D1355 (BASF); Suco amarillo rápido D1355, D1351 (BASF); Hansa bril amarillo SGX 03(B); Hostaperm® rosa E; Fanal rosa D4830 (BASF); Cinquasia® Magenta (Du Pont); Paliogen® negro L0084 (BASF); Pigmento negro K801 (BASF); y negros de carbono como REGAL® 330..RTM.. (Cabot), negro de carbono 5250, negro de carbono 5750 (Columbia Chemical), y similares. Ejemplos de tintes adecuadas también incluyen Pontomine; negro 2 para alimento; Carodirect turquesa FBL Supra Cone. (Direct azul 199), disponible de Carolina Color and Chemical; turquesa rápido especial 8 GL líquido (Direct azul 86), disponible de Mobay Chemical; Intrabond turquesa líquido Turquoise GLL (Direct azul 86), disponible de Crompton and Knowles; Cibracron® rojo brillante 38-A (rojo reactivo 4), disponible de Aldrich Chemical; Drimarene® rojo brillante X-2B (rojo reactivo 56), disponible de Pylam, Inc.; Levafix® rojo brillante E4B, disponible de Mobay Chemical; Levafix® rojo brillante E6-BA, disponible de Mobay Chemical; Procion® rojo H8B (rojo reactivo 31), disponible de ICI America; Pylam® certificado D&C rojo #28 (rojo ácido 92), disponible de Pylam; Direct Brill rosa B Ground Crude, disponible de Crompton and Knowles; Cartasol® amarillo GTF Presscake, disponible de Sandoz, Inc.; Tartrazine Extra Cone. (FD&C amarillo #5, amarillo ácido 23), disponible de Sandoz, Inc.; Carodirect® amarillo RL (Direct amarillo 86), disponible de Carolina Color and Chemical; Cartasol® amarillo GTF Uquid Special 110, disponible de Sandoz, Inc.; D&C amarillo #10 (amarillo ácido 3), disponible de Tricon; amarillo sombra 16948, disponible de Tricon; Basacid® negro.times.34, disponible de BASF; Carta negro 2GT, disponible de Sandoz, Inc.; Neozapon® rojo 492 (BASF); Orasol® rojo G (Ciba-Geigy); Direct rosa brillanteB (Crompton & Knowles); Aizen Spilon rojo C-BH (Hodogaya Chemical); Kayanol rojo 3BL (Nippon Kayaku); Levanol® rojo brillante 3BW (Mobay Chemical); Levaderm® amarillo limón (Mobay Chemical); Spirit amarillo rápido 3G; Aizen Spilon amarillo C-GNH (Hodogaya Chemical); Sirius Supra amarillo GD 167; Cartasol® amarillo brillante 4GF (Sandoz); Pergasol® amarillo CGP (Ciba-Geigy); Orasol® negro RLP (Ciba-Geigy); Savinyl® negro RLS (Sandoz); Dermacarbon 2GT (Sandoz); Pyrazol® negro BG (ICI); Morfast® negro Cone. A (Morton-Thiokol); Diazol® negro RN Quad (ICI); Orasol® azul GN (Ciba-Geigy); Savinyl® azul GLS (Sandoz); Luxol® azul MBSN (Morton-Thiokol); Sevron® azul 5GMF (ICI); Basacid® azul 750 (BASF), y similares. Neozapon® negro X51 [C.I. Solvente negro, C.I. 12195] (BASF), Sudan azul 670 [C.I. 61554] (BASF), Sudan amarillo 146 [C.I. 12700] (BASF) y Sudan rojo 462 [C.I. 260501] (BASF) o combinaciones de los mismos. En esta invención, el término pigmento incluye un polvo conductor como polvo metálico de hierro, plata, aluminio de cobre o sus aleaciones, un polvo de óxido de metal, un polvo de carburo de metal, un polvo de boruro de metal, negro de carbón, grafito o combinaciones de los mismos.

Los tintes útiles incluyen los tintes azo en los que predominan los colores amarillo, anaranjado, pardo y rojo. Los tintes violetas pueden venir de cualquiera de los compuestos que contienen grupos azo, antraquinona, xanteno o triarilmetano. Los tintes azul y verde son predominantemente de los grupos antraquinona y triarilmetano pese a que también es posible usar tintes que se seleccionan de los grupos azina, tiazina y ftalocianina. Los tintes de color negro incluyen tintes azina pese a que se pueden usar otros tintes azo.

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

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

Las tintas curables por EB preferiblemente tienen una consistencia pastosa con una viscosidad de aproximadamente 5000 mPa·s o más, preferiblemente de aproximadamente 10.000 mPa·s a 30.000 mPa·s a 100 s⁻¹ a 25 °C. La composición de tinta está básicamente libre de agua o componentes orgánicos volátiles como solventes orgánicos, solventes inorgánicos, amins y fotoiniciadores. La presencia de estos componentes indeseados causaría una tensión de superficie de capa alta, atrapamiento de aire, inconsistencia durante la impresión, formación de espuma en la capa, incapacidad de controlar la viscosidad de la capa, así como pérdida de evaporación. La presencia de estos componentes volátiles requeriría un control de temperatura y monitoreo de viscosidad constantes. Estos componentes volátiles tampoco permiten una aplicación uniforme de un sustrato a la superficie a altas velocidades. La fluidez de las tintas y recubrimientos son solamente del componente etilénicamente insaturado, en vez de cualquier solvente agregado. Si bien 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. Para cumplir con los requisitos regulatorios, la tinta debería tener aproximadamente 50 partes por billón o menos de componentes volátiles. Las tintas curables por haz de electrones son conocidas en sí mismas en la técnica y generalmente están comercialmente disponibles como, por ejemplo tintas curables por haz de electrones de marca Sunbeam™ de Sun Chemical Company de Parsippany, Nueva Jersey y tintas curables por haz de electrones Inno-Lith EB de IdeOn LLC de Hillsborough, Nueva Jersey.

Las tintas se pueden aplicar, en lo que respecta a las imágenes, secuencialmente para formar una imagen multicolor en un sustrato usando un placa de impresión que tiene elementos de impresión elevados en un área que no es de imagen, como impresión tipográfica a base de fotopolímero o placa flexográfica o placa a base de compuesto de goma sintética grabada con láser. Las capas individuales de tinta se transfieren desde la parte superior del elemento de imagen de la placa de impresión a la superficie de un sustrato a ser impreso como aluminio, papel, cartón, metal o materiales poliméricos como polietileno, polipropileno, poliéster, poliamida, ácido poliláctico, cloruro de polivinilo, tereftalato de polietileno, tereftalato de polietilenglicol o combinaciones de los mismos. Cada capa de tinta aplicada secuencialmente tiene independientemente un espesor de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 3 μm . Cada capa de tinta se aplica en su forma no curada al sustrato o una capa de tinta anterior. Se aplica un mínimo de dos capas de tinta a un sustrato y generalmente se aplica de 1 a 10 capas adicionales a un sustrato mediante una capa de tinta anterior.

De manera opcional pero preferible, se aplica una capa superior de una composición de recubrimiento a las capas de tinta anteriores. En una realización, la composición de recubrimiento se puede curar por exposición a irradiación de haz de electrones. En este caso puede comprender al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, cuya composición de recubrimiento tiene un máximo de 10% de componentes volátiles, cuya capa está compuesta de los componentes de tinta antes mencionados excepto por el colorante. Las composiciones de recubrimiento de capa superior útiles incluyen recubrimientos Inno-Coat EB de IdeOn, LLC de Hillsborough, Nueva Jersey. El objetivo de tal recubrimiento superior podría ser estético, p. ej., lograr un acabado mate o brillante, o proporcionar funcionalidad, p. ej., barrera a la humedad o gas, o controlar la lubricidad de la superficie del embalaje terminado.

Las series de capas de tinta y capa de composición de recubrimiento opcional se someten luego a un paso de irradiación de haz de electrones que expone todas las capas simultáneamente y polimeriza o reticula de manera radical los dobles enlaces de los componentes etilénicamente insaturados a sequedad. Un rasgo importante de la invención es que no hay curado intermedio de cada capa antes de la aplicación de la siguiente capa. La pegajosidad de dos capas consecutivas no difiere en más de 20 % una de la otra y en muchos casos puede ser igual. Las capas de tinta y recubrimiento mantienen un máximo de 10 % de aumento de la viscosidad antes de la radiación de haz de electrones y preferiblemente mantienen una viscosidad sustancialmente constante antes de la radiación de haz de electrones. Debido a que básicamente no hay agua o compuesto orgánico volátil en las capas de tinta o recubrimiento, sus viscosidades permanecen básicamente constantes durante todo el ciclo de impresión siempre que la temperatura del ambiente permanezca igual. Esto hace que el proceso de impresión sea muy estable y la calidad de la imagen muy alta. El curado de haz de electrones de las capas de tinta y recubrimiento resulta en una película de polímero altamente reticulada que básicamente no tiene ningún compuesto de bajo peso molecular que puede migrar a los alimentos u otros artículos sensibles a la migración.

Las capas de tinta curables por haz de electrones y de recubrimiento de haz de electrones se curan usando una fuente de haz de electrones adecuada. Las fuentes de haz de electrones adecuadas se pueden obtener comercialmente de 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 denominada dosis, se mide en unidades de MegaRads (MR o Mrad) o kiloGrays (kGy), en donde un Mrad es 10 kGy, un kGy es igual a 1.000 Joules por kilogramo. La dosis de haz de electrones debería estar dentro del intervalo de aproximadamente 10 kGy y aproximadamente 40 kGy para un curado casi completo. Cuando se expone a un haz de electrones, el componente etilénicamente insaturado se polimeriza o reticula. Las moléculas precursoras se excitan directamente por el haz de electrones ionizante. Por lo tanto no se requieren compuestos iniciadores, por lo que no hay compuestos orgánicos volátiles residuales en el producto terminado. Además, el curado es casi instantáneo y proporciona un porcentaje de curado de cien por ciento o casi cien por ciento.

La Figura 1 muestra una realización de la invención que comprende un sustrato 1, una serie de capas de tinta 2 aplicadas y expuestas a haz de electrones que forman una imagen multicolor y una capa 3 de composición de recubrimiento aplicada. Una manera de formar la capa 3 es después del paso c) pero antes del paso d), aplicar una capa de una composición de recubrimiento casi visualmente transparente cuya composición de recubrimiento tiene una viscosidad de aproximadamente 2000 mPa·s o menos a al menos una capa anterior. Otra manera de formar la capa 3 es después del paso d) aplicar y secar una capa de una composición de recubrimiento casi visualmente transparente cuya composición de recubrimiento tiene una viscosidad de aproximadamente 2000 mPa·s o menos a al menos una capa anterior. La composición de capa 3 puede comprender un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado como se establece anteriormente o puede comprender un polímero formador de película. Los polímeros formadores de película pueden comprender un acrilato, un metacrilato, un compuesto que contiene uretano, un compuesto que contiene vinilo, un epoxi, poliéster, un éster de rosin, poliamida, fluoruro de polivinilideno, caucho clorado, alcohol polivinílico, un compuesto que contiene vinil pirrolidona, una resina de hidrocarburo, nitrocelulosa, un compuesto de estireno anhídrido maleico y combinaciones y copolímeros de los mismos. El polímero formador de película se puede dispersar en al menos uno de agua y un solvente orgánico y después secarse.

La Figura 2 muestra otra realización de la invención que comprende múltiples sustratos 1, una serie de capas de tinta

2 aplicadas y expuestas a haz de electrones que forman una imagen multicolor y una capa 3 de composición de recubrimiento aplicada.

5 La Figura 3 muestra otra realización de la invención que comprende múltiples sustratos 1, una capa de aluminio 5, una serie de capas de tinta 2 aplicadas y expuestas a haz de electrones que forman una imagen multicolor y una capa 3 de composición de recubrimiento aplicada. En esta realización, la capa de aluminio 5 está entre múltiples sustratos 1 y la imagen 2.

10 La Figura 4 muestra otra realización de la invención en donde las capas de tinta multicolor 2 se imprimen en lado inverso de la película 7. Luego se aplica una capa de composición adhesiva 6 a la capa de tinta que se aplicó y secó por último. Luego uno o más sustratos adicionales se unen a la capa de composición adhesiva. Como se muestra en esta figura, un sustrato adicional es la capa de aluminio 5 así como sustratos adicionales 1. En una realización, puede haber un paso adicional de teñir la capa de composición adhesiva. En otra realización, la capa de composición adhesiva puede ser un adhesivo termofusible o un adhesivo sensible a la presión. Un adhesivo termofusible típico puede comprender una mezcla de polímeros que incluyen, pero no se limitan a, poliuretano y epoxi con un agente de reticulación opcional y que tiene una viscosidad de al menos 3000 mPa•s. Un adhesivo a base de solvente orgánico puede comprender una mezcla del solvente y polímero que incluye, pero no se limita a, poliuretano, epoxi, acrílico y silicona y opcionalmente un agente de reticulación, en donde la viscosidad de la solución preferiblemente es de aproximadamente 3000 mPa•s o menos, más preferiblemente aproximadamente 1000 mPa•s o menos y aún más preferiblemente aproximadamente 600 mPa•s o menos. Un adhesivo acuoso puede incluir, pero no se limita a un poliuretano, polivinilalcohol, acetato de polivinilo y/o un epoxi. En otra realización, la capa de composición adhesiva comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, aplicado a una viscosidad de aproximadamente 3000 mPa•s o menos, que se expone a una radiación de haz de electrones suficiente para hacer que el monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado en dicha capa de composición adhesiva se polimerice o reticule de modo que se seque.

25 La Figura 5 muestra otra realización de la invención en donde la imagen multicolor 2 se imprime en la parte superior de un sustrato plástico de múltiples capas 1 con una capa de aluminio 5 en la parte superior y luego una película plástica 8 se lamina mediante irradiación actínica de un adhesivo curable por haz de electrones 9.

La Figura 6 muestra otra realización de la invención en donde después del paso d), un sustrato adicional 8 se lamina sobre la capa de tinta que se aplicó y secó por último, como mediante una capa adhesiva de laminado 9.

30 La Figura 7 muestra otra realización de la invención en donde la imagen multicolor 2 se imprime en el lado inverso de una película plástica 7 y luego otra película plástica 10 se lamina por extrusión a la película plástica impresa en el lado inverso.

Los siguientes ejemplos no taxativos servirán como ilustración de la invención.

Ejemplo 1

35 Se producen cuatro tintas según las siguientes formulaciones. Todas las tintas tienen una viscosidad mayor que 5000 mPa•s.

Pigmento - 13-18 % en peso (amarillo- Pigmento Y12, Magenta - Pigmento rojo 48:1, cian- Pigmento 54:4, todos fabricados por Sun Chemical Co.; y negro - Pigmento negro 7 fabricado por Degussa).

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

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

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

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

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

45 La pegajosidad de los colores individuales se ajusta con 3-5 de TMPTA (triacrilato de trimetilpropano) de Cytec, de modo que la pegajosidad de las capas posteriores de tinta esté dentro de 20 % una de la otra. Los cuatro colores se aplican mediante una placa de impresión de impresión tipográfica fotopolimérica que tiene elementos de impresión elevados, sobre un sustrato de película de polietileno con una máquina de impresión fabricada por Ko-Pack. La secuencia de color del proceso de impresión es amarillo, magenta, cian y negro. Se produce una imagen impresa completa sin un curado intermedio de las capas individuales de tinta.

50 **Ejemplo 2**

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

Ejemplo 3

Un material impreso y curado se evalúa para determinar la posible migración según el Protocolo de la FDA. Se coloca una imagen en contacto con un líquido de simulación de alimento con 10:90 etanol/agua en una celda diseñada para mantener la relación de superficie a alimento en proporción a 1 metro cuadrado de impresión a 10 g de alimento. El material impreso se mantiene en contacto con el líquido de simulación de alimento durante 10 días a 40 °C. A partir de allí, el líquido de simulación de alimento se evalúa para determinar la posible migración usando técnicas analíticas apropiadas. La migración del lado de contacto de alimento no excede los 50 ppb.

Ejemplo 4

Un artículo impreso se prepara mediante la formación de la imagen impresa completa según el Ejemplo 1 sin curado intermedio de las capas individuales de tinta. Un recubrimiento superior de un compuesto de acrilato multifuncional se aplica a la capa de tinta que se aplicó por último. La imagen impresa y el recubrimiento superior se exponen a irradiación de haz de electrones generada en una unidad de curado de haz de electrones fabricada por Advanced Electron Beams Inc. a una dosis de 30 Mrads, voltaje de penetración de 125 kV y menos que 200 ppm de oxígeno.

Ejemplo 5

Se repite el artículo impreso del Ejemplo 4 excepto que el sustrato comprende una construcción tipo sándwich de dos películas de polietileno.

Ejemplo 6

Se repite el Ejemplo 5 excepto que la imagen se imprime en una capa de aluminio que es soportada por dos películas de polietileno.

Ejemplo 7

Un artículo impreso se prepara mediante la formación de la imagen impresa completa según el Ejemplo 1 sin curado intermedio de las capas individuales de tinta. La imagen impresa y el recubrimiento superior se exponen a irradiación de haz de electrones generada en una unidad de curado de haz de electrones fabricada por Advanced Electron Beams Inc. a una dosis de 30 Mrads, voltaje de penetración de 125 kV y menos que 200 ppm de oxígeno. Se aplica una composición adhesiva de laminado a la capa de tinta que se aplicó por último. Luego un sustrato se lamina en la capa adhesiva de laminado. El sustrato comprende una capa de aluminio que es soportada por dos películas de polietileno de modo que la capa de aluminio esté en la capa de composición adhesiva de laminado.

Ejemplo 8

Un artículo impreso se prepara formando la imagen impresa completa según el Ejemplo 1 sin curado intermedio de las capas individuales de tinta en un sustrato que comprende una capa de aluminio que es soportada por dos películas de polietileno de modo que la primera capa de tinta aplicada esté en la capa de aluminio. Una capa adhesiva de laminado curable por haz de electrones se aplica luego a la capa de tinta que se aplicó por último y luego una película de polietileno se lamina sobre la capa adhesiva de laminado. Luego las capas de tinta y la capa adhesiva de laminado se exponen a irradiación de haz de electrones generada en una unidad de curado de haz de electrones fabricada por Advanced Electron Beams Inc. a una dosis de 30 Mrads, voltaje de penetración de 125 kV y menos que 200 ppm de oxígeno.

Ejemplo 9

Un artículo impreso se prepara mediante la formación de la imagen impresa completa según el Ejemplo 1 sin curado intermedio de las capas individuales de tinta en un sustrato de polietileno. La imagen impresa se expone a irradiación de haz de electrones generada en una unidad de curado de haz de electrones fabricada por Advanced Electron Beams Inc. a una dosis de 30 Mrads, voltaje de penetración de 125 kV y menos que 200 ppm de oxígeno. Un sustrato adicional se lamina sobre la capa de tinta que se aplicó y secó por último mediante una capa intermedia adhesiva de laminado.

Ejemplo 10

Un artículo impreso se prepara mediante la formación de la imagen impresa completa según el Ejemplo 1 sin curado intermedio de las capas individuales de tinta en un sustrato de polietileno. La imagen impresa se expone a irradiación

ES 2 564 512 T3

de haz de electrones generada en una unidad de curado de haz de electrones fabricada por Advanced Electron Beams Inc. a una dosis de 30 Mrads, voltaje de penetración de 125 kV y menos que 200 ppm de oxígeno. Un sustrato de película plástica adicional se lamina por extrusión a la capa de tinta que se aplicó y secó por último.

REIVINDICACIONES

1. Un método para imprimir que comprende:
- 5 a) aplicar una capa de una primera tinta fluida (2) a una superficie de un sustrato (1), cuya primera tinta fluida comprende una mezcla de al menos un colorante y al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, cuya primera tinta fluida tiene un máximo de 10% de componentes volátiles; después de eso
- 10 b) aplicar una capa de una segunda tinta fluida (2) a la capa de la primera tinta fluida (2), cuya segunda tinta fluida comprende una mezcla de al menos un colorante y al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, cuya segunda tinta fluida tiene un máximo de 10% de componentes volátiles; después de eso
- 15 c) opcionalmente aplicar de manera secuencial una o más capas adicionales de tinta fluida (2) adicional al menos a una capa anterior (2), cuya tinta fluida adicional comprende una mezcla de al menos un colorante y al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, cuya tinta fluida adicional tiene un máximo de 10% de componentes volátiles; y después de eso
- 20 d) simultáneamente exponer dichas capas con suficiente radiación de haz de electrones para hacer que el monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado en dichas capas se polimerice o reticule de modo que se seque; en donde la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida y cada tinta fluida adicional, si está presente, tienen una viscosidad de 5.000 mPa•s o más; y en donde la primera tinta fluida, la segunda tinta fluida y cada tinta fluida adicional, si está presente, mantiene un aumento máximo de 10 % en la viscosidad antes de la radiación de haz de electrones, caracterizado porque al menos uno de los pasos i) y ii):
- 25 i) después del paso c) pero antes del paso d), aplicar una capa de una composición de recubrimiento casi visualmente transparente (3) cuya composición de recubrimiento tiene una viscosidad de 2000 mPa•s o menos en al menos una capa anterior y
- ii) después del paso d), aplicar y secar una capa de una composición de recubrimiento casi visualmente transparente (3) cuya composición de recubrimiento tiene una viscosidad de 2000 mPa•s o menos en al menos una capa anterior.
- 30 2. El método de la reivindicación 1 en donde la composición de recubrimiento (3) comprende al menos uno de A o al menos uno de B o al menos uno de ambos A y B:
- A) un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado; y
- B) un polímero formador de película.
- 35 3. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 en donde el sustrato (1) comprende al menos una película de polietileno, polipropileno, poliéster, poliamida, ácido poliláctico, cloruro de polivinilo, tereftalato de polietileno, tereftalato de polietilenglicol, papel, cartón, aluminio, metal o combinaciones de los mismos.
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 que además comprende después del paso d), aplicar una capa de composición adhesiva (6) sobre la capa de tinta que se aplicó y secó por último y luego unir un sustrato adicional (1) con la capa de composición adhesiva (3) y luego opcionalmente secar la capa de composición adhesiva.
- 40 5. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-5 que además comprende después del paso c), pero antes del paso d), aplicar una capa de composición adhesiva (6) a la capa de tinta aplicada por último (2) y luego unir un sustrato adicional (1) a la capa de composición adhesiva (6), en donde la capa de composición adhesiva (6) comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado, aplicado a una viscosidad de 3000 mPa•s o menos, cuya capa de composición adhesiva
- 45 (6) se expone luego en el paso d) a suficiente radiación de haz de electrones para hacer que el monómero etilénicamente insaturado, oligómero etilénicamente insaturado o polímero etilénicamente insaturado en dicha capa de composición adhesiva (6) se polimerice o reticule de modo de secarse.
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-5 que comprende además, después del paso d), laminar un sustrato adicional (1) en la capa de tinta que se aplicó y secó por último (2).
- 50 7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-6 que comprende además, después el paso d), extruir un sustrato adicional (1) en la capa de tinta que se aplicó y secó por último (2).

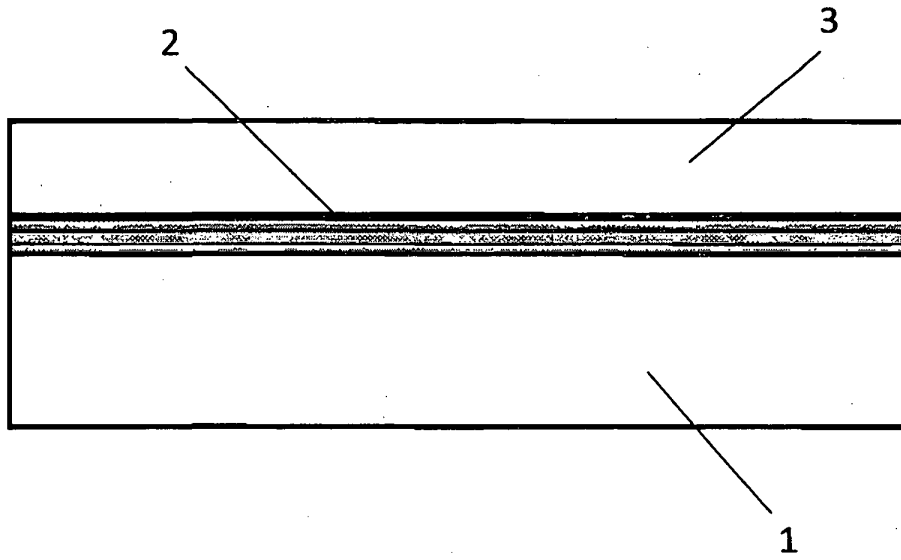


FIG. 1

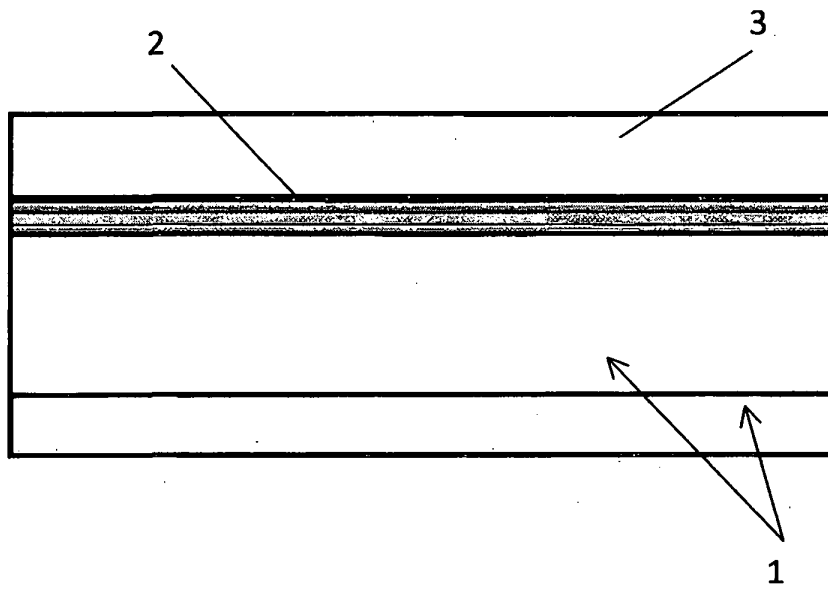


FIG. 2

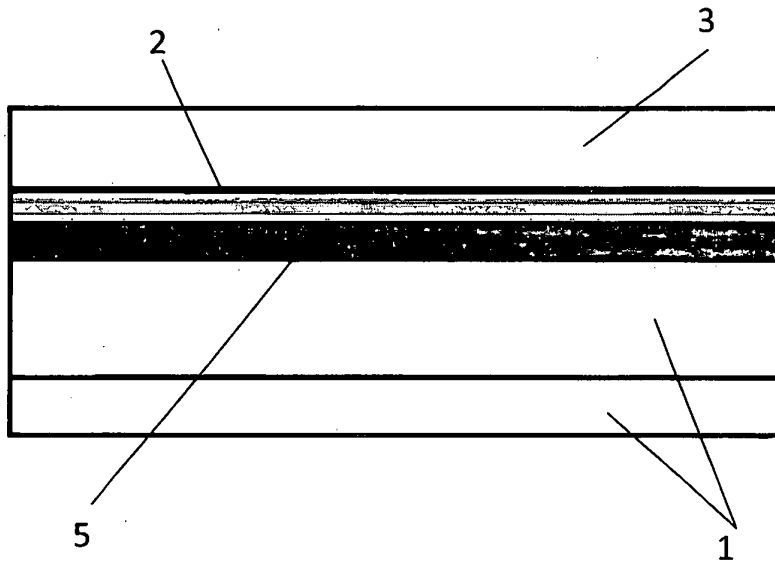


FIG. 3

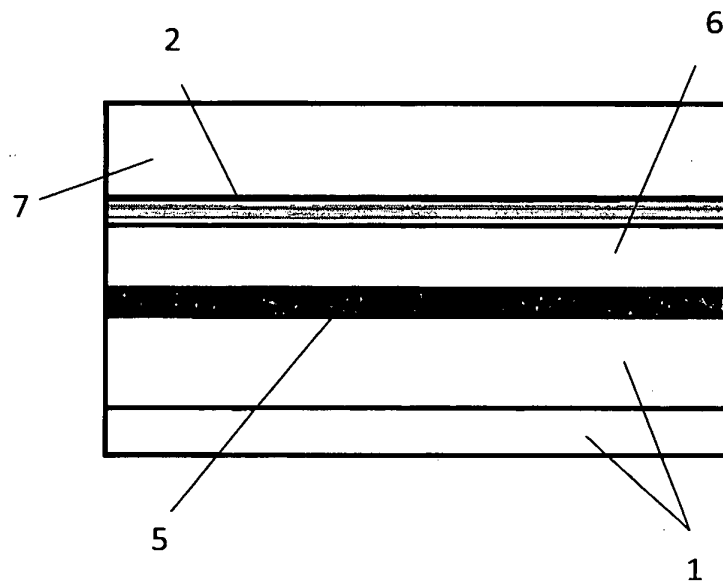


FIG. 4

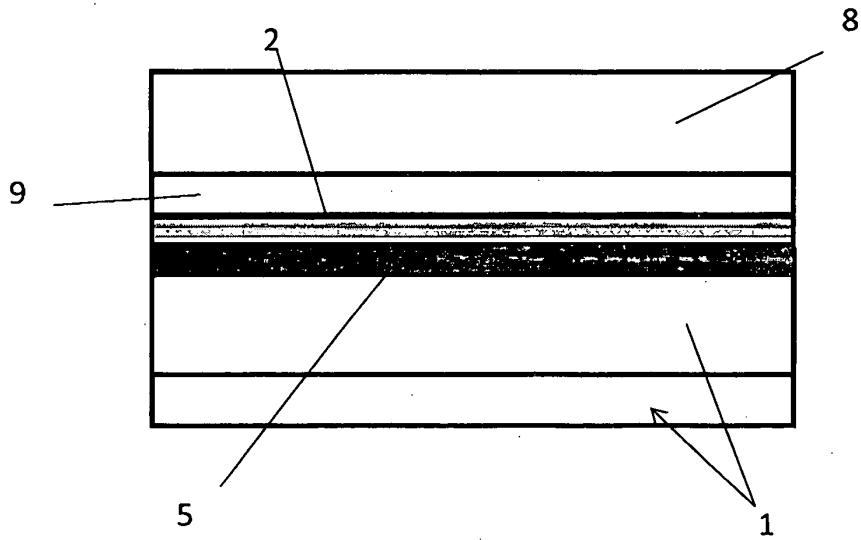


FIG. 5

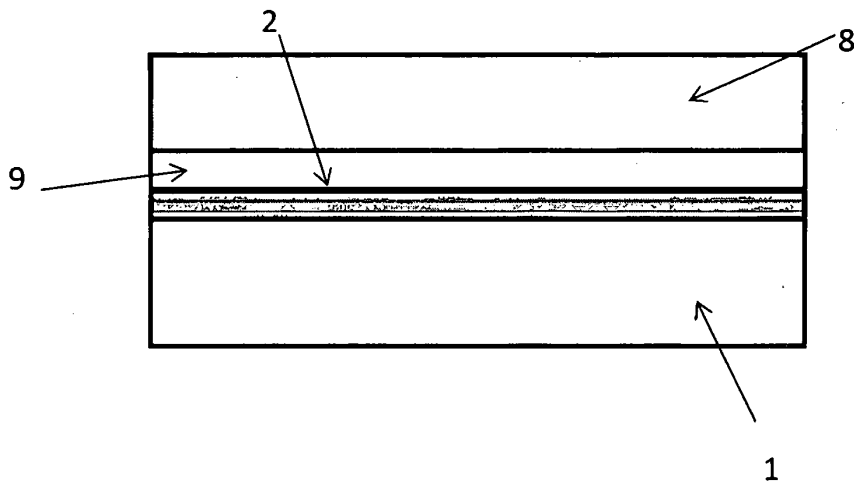


FIG. 6

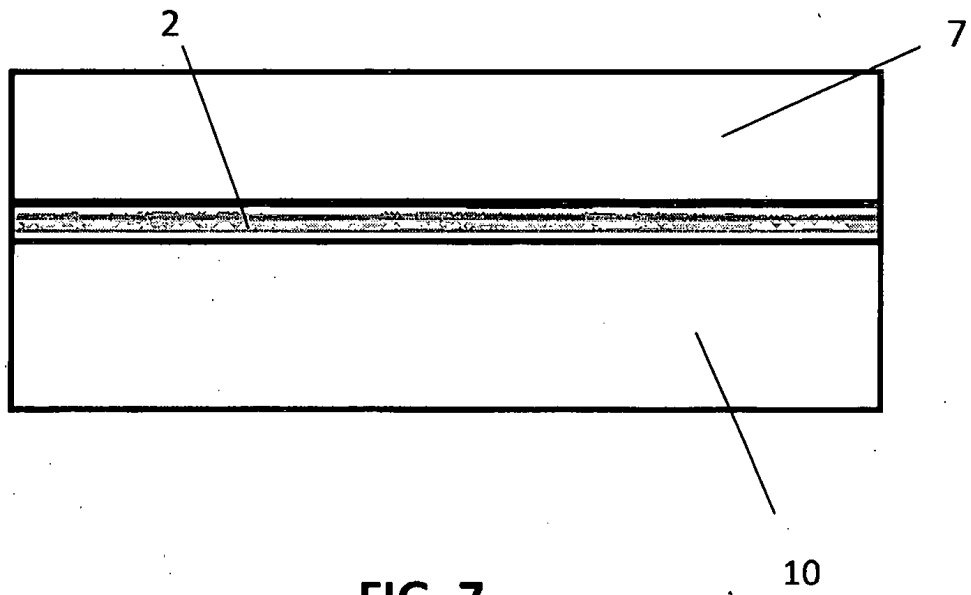


FIG. 7