

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 285**

51 Int. Cl.:

B41F 35/04	(2006.01)
B41M 1/18	(2006.01)
B41F 5/24	(2006.01)
B41F 23/04	(2006.01)
C09D 11/02	(2014.01)
C09D 11/101	(2014.01)
C09D 11/107	(2014.01)
B41M 1/04	(2006.01)
B41F 31/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2009 PCT/BR2009/000416**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.07.2010 WO10071952**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2009 E 09801374 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2379336**

54 Título: **Proceso de impresión flexográfica con capacidad de húmedo sobre húmedo**

- 30 Prioridad:
22.12.2008 WO PCT/BR2008/000399
- 45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.10.2017

- 73 Titular/es:
**TECHNOSOLUTIONS ASSESSORIA LTDA.
(100.0%)
Alameda Mamore 535 - Sala 410 - 4º Andar - Sub
02 Alphaville Industrial
06454-040 Barueri - SP, BR**
- 72 Inventor/es:
**BAPTISTA, VALTER MARQUES y
PADUAN, WILSON ANDRADE**
- 74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 638 285 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

Proceso de impresión flexográfica con capacidad de húmedo sobre húmedo

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a un proceso de impresión flexográfica con capacidad de húmedo sobre húmedo que es posible por formación de gel controlada en base a la precipitación de un polímero o segmentos del mismo en formulaciones de tinta, produciendo esto la formación de un gel con adecuada resistencia mecánica para poder atrapar el color requerido para un proceso de impresión flexográfica de húmedo sobre húmedo. Esta precipitación controlada se realiza controlando en todo momento el parámetro de solubilidad Hansen del sistema de tinta. El proceso de impresión de húmedo sobre húmedo es posible con o sin secado por aire intermedio, con emisión en gran medida reducida o nula de compuestos orgánicos volátiles (COV), uso de energía reducido en gran medida y con un solo paso de curado final por radiación UV o EB. La invención también se refiere a una tinta y un aparato de impresión para llevar a cabo el proceso. El proceso también es adecuado para impresión tipográfica.

Antecedentes de la invención

La impresión flexográfica se ha convertido en el principal proceso de impresión para producir embalajes flexibles para productos alimenticios y no alimenticios, especialmente en América del Norte y del Sur y comparte una parte aproximadamente igual a la producción de fotograbado en Europa.

En Asia y en el Medio Oriente la cuota de participación flexográfica todavía está aumentando dado que la calidad sigue creciendo y ahora se logra fácilmente la capacidad de imprimir caracteres asiáticos.

La impresión flexográfica ha logrado muchas mejoras desde su invención como los rodillos anilox que introducen mayor coherencia en el proceso de entintado, y la introducción de la cámara de entintado cerrada, que reduce la exposición a solventes volátiles presentes en la tinta y que mantiene estable la viscosidad de la tinta durante períodos más largos. Los fotopolímeros fueron ciertamente una de las mayores contribuciones a la calidad, seguido del grabado láser directo en los últimos 10 años. Todas estas contribuciones forzaron el desarrollo de mejores tintas y uno de los componentes más importantes de las mejores tintas es su intensidad del color.

Hay una estrecha semejanza entre la calidad de impresión y la resolución de cribado, el cribado anilox y el volumen de tinta, en particular la intensidad del color de la tinta. Par a mejorar la calidad de impresión es preceptivo aumentar también el cribado que se esté usando. El fotograbado y el offset usan de 150 a 200 líneas por pulgada mientras que las peticiones de cribado de la flexografía tradicional son del rango de entre 100 y 140 líneas por pulgada. La capacidad de evitar que los puntos más pequeños de la plancha penetren en las celdas anilox define la relación entre el cribado de las planchas y el cribado anilox dado que para el anilox esta relación es aproximadamente 6-8 veces mayor que para las planchas.

Para imprimir 200 líneas por pulgada se necesita un anilox con 1200 a 1600 líneas por pulgada, y a medida que aumentan las líneas anilox, el volumen de las tintas a transportar disminuye rápidamente, incluso usando la nueva tecnología de grabado por láser YAG para dar un mayor volumen a los rodillos anilox, todavía se demandan tintas más fuertes para lograr las densidades de color especificadas para impresión.

La Tabla 1 siguiente muestra una tabla anilox estándar disponible hoy día para impresión flexográfica.

Tabla 1. Cribado anilox frente a volumen

Pulg. ²	150	205	250	305	355	410	460	510	560	610	660	710	760	815	865	915	965	1020	1120	1220	1320	1400	1500
Min. ¹	9.0	7.0	5.5	4.5	3.8	3.2	2.9	2.7	2.4	2.2	1.7	1.6	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4	1.3	1.2	1.2	1.2	1.0	1.0
Max. ¹	18.0	14.0	11.5	9.5	7.2	6.2	5.3	5.0	4.2	3.8	3.2	4.4	4.2	4.0	4.0	3.5	3.0	2.9	2.6	2.4	2.0	1.8	1.6

¹Volumen en BCM (miles de millones de micras cúbicas por pulgada cuadrada)

El reducido volumen del cribado anilox alto representado anteriormente es una de las grandes limitaciones de las tintas flexográficas tradicionales que contienen de 50% a 70% de solvente en su composición, reduciendo la posibilidad de aumentar la carga de pigmento en la tinta y en consecuencia la intensidad del color de la tinta.

Para aumentar la complejidad para lograr las altas densidades de color demandadas por el proceso de impresión flexográfica, no es fácil volcar al sustrato toda la tinta presente en el anilox dado que la capa de tinta permanece parcialmente en el rodillo anilox y en las superficies de la plancha de imprimir.

El alto contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV) y la baja densidad de la intensidad del color son dos problemas residuales principales para impresión flexográfica, que constituyen el reto siguiente a lograr: obtener una

tinta de mejor calidad y también desarrollar una tinta inocua para el medio ambiente para el proceso de impresión flexográfica.

5 La Patente de Estados Unidos 5.690.028 se refiere a una tinta viscosa curable por radiación y la disminución de la viscosidad de la tinta calentándola antes de la aplicación. Una vez aplicada, la capa de tinta se enfría y la viscosidad aumenta de nuevo a una cantidad suficiente para soportar la sobreimpresión de otro color y dar un atrapamiento de color satisfactorio. La desventaja principal de la Patente de Estados Unidos 5.690.028 es la dificultad de controlar la temperatura de la tinta y de asegurar que no se produzca una variación significativa en el proceso de impresión. Otras invenciones intentaron resolver dichos problemas de muchas formas diferentes. En la Patente de Estados Unidos 6.772.683, incorporada aquí por referencia, se propone usar tintas de impresión flexográfica de baja viscosidad que tienen diluyentes de control de viscosidad para implementar el atrapamiento en húmedo de las capas de tinta aplicadas secuencialmente controlando el tiempo entre la capa de tinta. Sin embargo, el tiempo necesario para evaporar el solvente es demasiado largo.

15 La Patente de Estados Unidos 7.479.511 describe una formulación a base de agua que usa básicamente los mismos conceptos que US 6.772.683 anterior en términos de cómo las capas de tinta pueden sobreimprimirse, pero también se centra en la movilidad de los materiales reactivos dentro de la película final aplicada, dado que la falta de movilidad de las moléculas puede dar lugar a un bajo grado de conversión después del proceso de curación.

20 Además, la Patente de Estados Unidos 7.479.511 también usa cierta retención de agua para garantizar la necesaria movilidad del sistema con el fin de lograr el grado de conversión deseable. Se propone una cantidad correcta de agua como compromiso entre el nivel de retención mínimo y la capacidad de resistir el proceso de sobreimpresión en impresión flexográfica.

25 PCT/US2005/012603 propone un material en capas que tiene dos o más capas que pueden curarse por exposición a partículas altamente aceleradas tal como un haz de electrones. El material en capas incluye un sustrato, una formulación de tinta en al menos una porción del sustrato. La formulación de tinta incluye tinta y un monómero curable por polimerización de radicales libres o catiónica, y una laca incluyendo al menos un monómero curable por polimerización de radicales libres o catiónica.

30 US 2003/0154871 A1 describe un proceso de impresión flexográfica de curado por UV y atrapamiento en húmedo donde se imprimen capas de tintas curables por UV una sobre otra después de que la capa de tinta previa ha aumentado la viscosidad por remoción de diluyentes no reactivos. Las tintas contienen monómeros/oligómeros curables, resinas, aditivos y solventes no reactivos. Después de imprimir todas las capas de tinta, se lleva a cabo un curado UV final.

35 US 2007/263060 A1, US 2006/0229412 A1, WO 2005/071027A y US 6.140.386 A describen un proceso de impresión flexográfica con una tinta híbrida a base de solvente, curable por energía, conteniendo una resina no reactiva soluble y oligómeros reactivos. Durante y después del recubrimiento, el solvente se evapora y la resina precipita. US 2006/029412 A1 describe que el proceso es especialmente adecuado para aplicaciones de impresión de atrapamiento en húmedo. Se afirma que la composición de WO2005/071027 A es especialmente ventajosa debido a las interacciones de las tintas no curadas y curadas.

45 US 2004/115561 A1 describe un proceso de impresión litográfico con una tinta híbrida sin solventes, curable por energía, conteniendo una resina no reactiva soluble en agua y monómeros y oligómeros reactivos insolubles en agua.

50 EP 0 984 045 A1 describe impresión flexográfica de una tinta curable por energía, sin solventes, para formar una imagen, y someter la imagen a radiación actínica o energía térmica para formar una imagen de tinta curada. La tinta contiene un aditivo reológico y monómeros, y también puede contener una resina y un oligómero o polímero reactivo.

55 Las soluciones explicadas anteriormente requieren altas inversiones para añadir instalaciones de radiación ultravioleta (UV) o radiación de haz de electrones (EB) e incluso el costo de las tintas es alto en comparación con las tintas de solventes tradicionales. Dichas Patentes se basan exactamente en el mismo principio que tiene lugar en el sistema tradicional a base de solventes, dado que el secado intermedio en las máquinas flexográficas de tambor central no es suficientemente fuerte para dar lugar a una capa de tinta completamente seca.

60 La evidencia de que el secado entre estaciones del proceso de impresión flexográfica no es capaz de asegurar el secado completo de la tinta, la da la búsqueda continua de resinas de baja pegajosidad para tintas flexográficas de solventes, dado que la pegajosidad de la tinta no completamente seca crea problemas en el proceso de impresión, incluyendo el atrapamiento de color y el polvo de las planchas, entre otros.

65 Por otro lado, la mayor viscosidad de las tintas explicadas anteriormente da lugar a la dificultad de llegar a una conversión total de todos los materiales reactivos debido a la baja movilidad creada por la alta viscosidad, problema

que US 7479511 intenta resolver dejando cierta cantidad de agua hasta el momento en que la tinta pasa a través del sistema de curado (EB o UV) e implementando un equilibrio complejo de la presencia de agua.

Objetos de la invención

Por lo tanto, un objeto de esta invención es resolver los problemas anteriores y proporcionar un sistema y proceso de impresión flexográfica con el proceso de color sobreimpreso con reducido contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV), lo que quiere decir una cantidad reducida de solventes, y al mismo tiempo proporcionar tintas que tienen una intensidad del color más alta y exhiben una buena adhesión a los principales sustratos actualmente en el mercado.

Otro objeto de esta invención es proporcionar composiciones de tinta que presentan la capacidad de imprimir en base de húmedo sobre húmedo y de curar al final del proceso solamente, es decir, al salir de la máquina de impresión, por medio de radiación ultravioleta (UV) o radiación de haz de electrones (EB).

Resumen de la invención

Se puede lograr el objeto anterior por medio de la presente invención por un proceso según la reivindicación 1. El proceso proporciona un proceso de impresión flexográfica que implica la gelación de la tinta una vez aplicada al sustrato.

La presente invención ofrece un acercamiento completamente diferente para resolver el compromiso del atrapamiento en húmedo y el grado de curación. La solución del problema reside en el estado totalmente diferente del sistema, es decir, un gel más bien que una solución concentrada. Con respecto a los principios conocidos en la técnica, la presente invención facilita dos principios y diferencias importantes; la gelación o formación de gel de la tinta sobre el sustrato y el uso del parámetro de solubilidad Hansen para llegar a dicha gelación.

En la descripción siguiente se usarán las definiciones siguientes.

Viscosidad se define como la resistencia de un fluido (líquido o gas) al cambio de forma, o al movimiento de porciones contiguas una con relación a otra. Viscosidad indica oposición a flujo. La recíproca de la viscosidad es la fluidez, una medida de la facilidad de flujo. Las molasas, por ejemplo, tienen una viscosidad mayor que el agua. Dado que parte de un fluido forzado a moverse lleva en cierta medida partes adyacentes, la viscosidad puede considerarse como fricción interna entre las moléculas; tal fricción se opone al desarrollo de diferencias de velocidad dentro de un fluido.

En muchos fluidos el esfuerzo tangencial, o cizalladura, que produce el flujo es directamente proporcional a la tasa de deformación por cizalladura, o tasa de deformación, resultante. En otros términos, el esfuerzo de cizalladura dividido por la tasa de deformación por cizalladura es constante con respecto a un fluido dado a una temperatura fija. Esta constante se llama la viscosidad dinámica, o absoluta, y a menudo simplemente la viscosidad. (Encyclopedia Britannica) L.Z. Rogovina en Polymer Sciences Series C ISSN 1811-2382 (Impresión) 1555-614X (Online) DOI 10.1134/S1811238208010050 de 2008 propone la siguiente definición de gel: "un gel es un sólido compuesto de al menos dos componentes, uno de los cuales (polímero) forma una red tridimensional en virtud de unión covalente o no covalente (geles químicos y físicos, respectivamente) en el medio del otro componente (líquido), donde la cantidad mínima del líquido es suficiente para asegurar las propiedades elásticas del gel, aunque puede exceder de decenas a cientos de veces la cantidad del polímero. Se indica que, a una densidad de red alta o alta rigidez de cadena de polímeros, la formación de geles frágiles es posible. Una característica general de los geles físicos es la existencia del punto de deformación".

El mismo autor también publicó en 1974 la definición de gel siguiente: "Un gel se considera que es un sistema de polímero-solvente en el que el polímero, presente a concentración muy baja, forma una red tridimensional bastante estable en el solvente. Se consideran las propiedades de los geles en los que la red está formada tanto por enlaces químicos como físicos; se presta atención principalmente al segundo grupo de geles, en el que la variación de temperatura produce una transición reversible entre gel y solución" (L Z Rogovina y colaboradores 1974 Russ. Chem. Rev. 43 503-523 DOI: 10.1070/RC1974v043n06ABEH001821).

La definición de parámetro de solubilidad Hansen que se encuentra en Wikipedia es simple, pero completa y exacta.

Los parámetros de solubilidad Hansen fueron desarrollados por Charles Hansen como una forma de predecir si un material se disolverá en otro y formará una solución. Se basan en la idea de que el semejante disuelve el semejante donde una molécula se define como 'semejante' a otra si se une a sí misma de forma similar.

Específicamente, a cada molécula se le dan tres parámetros Hansen, cada una medida en general en $\text{Mpa}^{0.5}$:

• δ_d : La energía procedente de enlaces de dispersión entre moléculas

- δ_p : La energía procedente de enlaces polares entre moléculas
- δ_h : la energía procedente de enlaces de hidrógeno entre moléculas

5 Estos tres parámetros pueden ser tratados como coordenadas de un punto en tres dimensiones también conocido como el espacio Hansen. Cuanto más próximas están dos moléculas en este espacio tridimensional, más probablemente se disolverán una en otra. Para determinar si los parámetros de dos moléculas (generalmente un solvente y un polímero) están dentro de rango, se da un valor llamado radio de interacción (R_0) a la sustancia que se disuelve. Este valor determina el radio de la esfera en el espacio Hansen y su centro son los tres parámetros Hansen. Para calcular la distancia (R_a) entre parámetros Hansen en el espacio Hansen, se usa la fórmula siguiente:

$$(R_a)^2 = 4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2$$

La combinación de esto con el radio de interacción da la diferencia de energía relativa (RED) del sistema:

$$RED = R_a/R_0$$

RED < 1: las moléculas son análogas y se disolverán

RED = 1: el sistema se disolverá parcialmente

RED > 1: el sistema no se disolverá

Resumiendo, las diferencias entre los conceptos, se define que gel es un sistema de dos fases, compuesto por una fase de red sólida hinchada por una fase líquido, en lugar de una sola fase de líquido homogéneo viscoso. De hecho, el establecimiento de las dos fases por una transición de segundo orden en el momento de la gelación en lugar de una transición de primer orden de aumento de viscosidad es la principal diferencia entre los dos fenómenos.

Atrapamiento en húmedo (o impresión de tinta húmedo sobre húmedo) es un proceso de impresión en el que una primera capa de tinta depositada en una primera estación de entintado no está seca cuando se superpone una segunda capa de tinta en la primera capa en una segunda estación de entintado. El atrapamiento en húmedo se describe, por ejemplo, en US 2003/0154871.

Los principales investigadores en la materia definen el estado de gel como parecido a sólido, pero un sólido que tiene un alto grado de movilidad de los líquidos dentro del sistema y también un estado que puede ser revertido a un estado líquido por cierta cantidad de calor, en el mismo orden que el que se genera en el momento de la curación por la reacción exotérmica.

El movimiento producido por fuerzas de cizalladura, por ejemplo, también puede convertir geles a líquidos, especialmente cuando el polímero que forma el gel tiene bloques o segmentos que no son solubles en la fase líquido, mientras que algunas otras partes del polímero son verdaderamente solubles en la fase líquido. Las fuerzas de cizalladura pueden ser suficientes para separar los segmentos gelificados, permitiéndoles volver a formar de nuevo un gel cuando ya no estén presentes las fuerzas de cizalladura externas. Esta situación también se puede usar para producir tintas de calidad y un rendimiento similar a las que contienen menores cantidades de solvente volátil no reactivo. En cualquier caso, el control de los parámetros de solubilidad Hansen en las tintas es necesario como se explica a continuación.

La presente invención describe una tinta curable por radiación UV/EB usando un polímero y una combinación de líquidos que consta principalmente de monómeros y/u oligómeros curables por radiación y opcionalmente pequeñas cantidades de solvente no reactivo. Estos se combinan creando un sistema con la capacidad de gelificar durante lo que habitualmente se denomina la fase de secado del proceso de impresión flexográfica. El gel controlado resulta de la formación de una red de cadena polimérica, o precipitación de segmento de polímero que forma tal red, a causa de una falta de solvencia en el medio líquido. Este proceso puede entenderse y, por lo tanto, controlarse, si es posible, por el parámetro de solubilidad Hansen explicado en lo que sigue.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un nuevo sistema de formular tintas curables por radiación usadas en el proceso de impresión flexográfica. La sobreimpresión de múltiples capas deseable que requiere este proceso se logra por la formación de gel en cada capa aplicada antes de la aplicación de la capa siguiente con un curado final de la película de tinta multicapa por radiación apropiada (UV/EB). Este mecanismo es completamente diferente del aumento usual de viscosidad del líquido presente en todos los procesos de impresión flexográfica tradicionales y también se emplea en la técnica anterior como se ha descrito en las patentes antes discutidas.

El control del proceso gelificante puede realizarse mejor cuando el parámetro de solubilidad Hansen del medio se ajusta y/o cambia de modo que el sistema de tinta sea incapaz de mantener el polímero seleccionado, o segmentos

del polímero seleccionado, en un estado verdaderamente disuelto, es decir, en solución. El resultado último de esta insolubilidad controlada es la precipitación del polímero, o segmento de polímero, que da lugar a la formación de un gel hinchado que tiene puntos de contacto donde se encuentran el polímero o los segmentos de polímero. Estas entidades poliméricas "se unen", no siendo capaces de residir en el líquido donde hay insolubilidad controlada.

5 Expresado de otra forma, las entidades poliméricas insolubles se buscan una a otra, teniendo parámetros de solubilidad Hansen similares/idénticos. No son capaces de residir en el líquido donde los parámetros de solubilidad Hansen son demasiado diferentes para permitir la solución, como se explica con más detalle en lo que sigue.

10 El proceso gelificante controlado crea una red de cadenas poliméricas que se asemeja a un sistema parecido a sólido con respecto a las fuerzas que son activas en el proceso de sobreimpresión flexográfica. Esta resistencia relativa es la razón de un proceso de sobreimpresión de húmedo sobre húmedo exitoso. Cada capa gelificada tiene la capacidad de soportarse y también de aceptar posteriores capas de color sin problemas.

15 La precipitación o proceso de formación de gel puede controlarse de manera que tenga lugar, por ejemplo, aunque solamente se evapore una pequeña parte del solvente no reactivo, que está presente. Algunos polímeros están formados por bloques o segmentos separados que están unidos covalentemente a una molécula grande. En el caso de que algunos segmentos de polímero sean insolubles en los monómeros y oligómeros que forman al menos parte del medio "solvente" de la tinta, mientras que otros segmentos de polímero son de hecho solubles en estos, entonces es posible que un sistema adecuadamente gelificado, físicamente unido por los segmentos insolubles, pueda funcionar sin el uso de solventes no reactivos o con cantidades limitadas de estos. En tales casos, las fuerzas de cizalladura solas pueden convertir tales geles reversibles a líquidos, volviendo a formar rápidamente el gel en la superficie impresa. Un ejemplo de tal sistema es un poliéster (o poliéster modificado con aceite) que también tiene bloques o segmentos de una poliamida. Las diferentes características de solubilidad de las porciones de poliéster comparadas con las porciones de poliamida permiten la gelación en base a la no solubilidad de las partes de poliamida uno en otro en un líquido que de hecho disuelve el poliéster. En principio, el gel inverso también podría generarse disolviendo los segmentos de poliamida y precipitando los segmentos de poliéster, pero los líquidos que esto requiere no son favorables para el medio ambiente y en la práctica son los requeridos para disolver el poliéster. Los polímeros con naturaleza doble de este tipo también pueden permitir las cantidades sumamente bajas de solventes no reactivos requeridas para producir los geles deseados.

20 25 30 Las películas gelificadas producidas por los métodos de esta invención pueden sobreimprimirse mucho más rápidamente y de forma más fácil que las formadas por el mecanismo de aumento de la viscosidad de la técnica anterior; están provistas de excelentes propiedades de atrapamiento que, en general, son mucho mejores que las propiedades de atrapamiento en húmedo que se pueden obtener mediante impresión offset.

35 Durante la precipitación, los polímeros crean en el medio una red que da lugar a un sistema parecido a sólido con respecto a las fuerzas que actuarán en el proceso de sobreimpresión flexográfica, y crea la posibilidad de realizar dicho proceso de sobreimpresión, es decir, la capacidad de soportar y aceptar las capas de otros colores sobre las preimpresas. En el proceso de impresión flexográfica, el gel se forma de forma instantánea cuando se aplica en una capa muy fina con tintas de muy alta intensidad del color. La capa aplicada en impresión flexográfica varía entre 0,3 a 2.5 micras, de media; bajo la influencia de la energía superficial del sustrato y las capas de tinta previamente aplicadas (si las hay), la formación de gel en el proceso de impresión puede considerarse como una formación instantánea de gel.

40 45 La resistencia de gel se expresa e identifica preferiblemente indicando la dureza de gel en una escala apropiada como Shore 00, medida por ASTM D2240 - 05 Método de prueba estándar para propiedades del caucho en el gel formado, antes de la curación del gel. En las condiciones de laboratorio, para medir la dureza deseable del gel, la preparación de una muestra de tinta suficientemente grande (unos pocos cientos de gramos) es necesaria también debido al tamaño del durómetro.

50 55 Para que las formulaciones de tinta que contienen solvente regulen el parámetro de solubilidad, el tiempo para evaporar suficiente solvente para formar el estado de gel es suficiente también para poder medir la dureza correcta del gel, pero como el gel se forma incluso con extracción parcial del solvente, las mejores medidas se toman después de la extracción de solvente, por ejemplo después de lograr un peso constante de la muestra para asegurar una completa extracción de solvente, y preferiblemente no antes de 15 minutos después de la temperatura de que la fórmula preparada llega a la temperatura de la sala.

60 En el caso de formulaciones de tinta sin solvente, por lo general se requieren 30 minutos para establecer el gel en muestras de unos pocos cientos de gramos con una medición constante y estable.

65 Según la presente invención, tintas adecuadas para el proceso de impresión reivindicado son las que tienen una dureza de al menos 4, preferiblemente de al menos 7 y más preferiblemente de al menos 10 Shore 00, medida como se ha especificado anteriormente. Los valores superiores son 50 Shore 00, preferiblemente 30 Shore 00 y muy preferiblemente 25 Shore 00; por lo general no se requiere una resistencia más alta del gel, es decir, mayores valores de dureza, excepto para gran cantidad de tinta aplicada, tal como cuando se imprime tinta blanca como

primera tinta para recibir todos los demás colores. Un rango preferido cae dentro de 7 a 50 Shore 00, preferiblemente de 10 a 25 Shore 00.

5 También es deseable un rango correcto de dureza de gel para evitar el exceso de dureza que requerirá más solvente o un nivel más alto de agitación o temperatura para desintegrar el estado de gel y obtener una tinta flexográfica aplicable con suficiente fluidez.

10 La precipitación de polímero actuará en el medio curable por radiación de forma similar a la acción de un magneto aplicado a un medio de bolas de hierro, difundiéndose su energía superficial por todo el sistema y dando lugar a una gelación del sistema. La precipitación o gelación puede ajustarse de modo que se produzca, aunque solamente se evapore una pequeña parte del solvente y puede mostrar los resultados de forma mucho más rápida y más fuerte que el aumento de viscosidad.

15 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 y la figura 2 muestran una representación esquemática para explicar el concepto teórico de cambiar y/o controlar el parámetro de solubilidad Hansen que soporta la presente invención.

20 La figura 3 muestra una representación diagramática de una prensa de impresión flexográfica tradicional.

La figura 4 muestra la prensa de impresión flexográfica conteniendo una capacidad EB.

La figura 5 representa la prensa de impresión flexográfica conteniendo una capacidad UV.

25 La figura 6 representa una microfotografía de una red de gel formada por polivinil alcohol en agua, con estructuras características de polímero y un gran volumen de espacio libre llenado por líquido. La figura 6 también representa la estructura a nanoescala de una red de polímeros de hidrogel. La barra (inferior derecha) representa 0,2 micras. L. Pakstis y Pochan; From Science News, Volumen 161, número 21, 25 mayo 2002, p. 323.

30 La figura 7 representa esquemáticamente un gráfico de parámetros de solubilidad Hansen con las posiciones de algunos monómeros deseados tales como HDDA (diacrilato de 1,6 hexanodiol), TMPTA (triacrilato de trimetilolpropano), TRPGDA (diacrilato de tripropilen glicol), y algunos de los solventes más deseables tal como los glicol éteres y ésteres en general.

35 La figura 8 representa un gráfico de evaluación del contenido de compuestos orgánicos volátiles durante una pasada de impresión, y muestra el nivel bajo de compuestos orgánicos volátiles de la presente invención, con el pico de compuestos orgánicos volátiles de menos de 25 mgC/Nm³ (miligramos de carbono por metro cúbico normal de aire).

40 Las figuras 9 a 11 muestran una posibilidad de construcción diferente para el sistema de entintado flexográfico capaz de manejar tintas flexográficas gelificadas.

La figura 12 representa un gráfico de la dureza de gel en función de la concentración de gelificante para polivinil butiral (Butvar B76).

45 **Descripción de la invención**

Esta invención se refiere a un proceso de impresión flexográfica con capacidad de húmedo sobre húmedo en base a precipitación controlada que da lugar a una gelación de formulaciones de tinta cambiando el parámetro de solubilidad Hansen del sistema de tinta con o sin aire secante intermedio y curado final por medio de radiación. El proceso puede usar tintas curables por radiación que curan solamente después de aplicar todos los colores sobre un sustrato. Una tinta flexográfica tiene una viscosidad de menos de 4000 cps, preferiblemente menos de 2500 cps y muy preferiblemente menos de 1000 cps cuando se aplica al sustrato final.

55 La invención proporciona dos realizaciones dentro del principio antes mencionado: en la primera realización, hay un solvente no reactivo y se evapora al menos en parte para proporcionar el gel requerido; en la segunda realización, la tinta está libre de solventes orgánicos (o de compuestos orgánicos volátiles - COVs) y es normalmente un gel que tiene las características físicas requeridas y se pone en un estado líquido durante el proceso de impresión, generalmente por medio de acción mecánica o térmica.

60 En la primera realización, a pesar de seguir usando solvente en la formulación de tinta, la invención proporciona al menos dos grandes mejoras con respecto a las tintas flexográficas de solvente tradicionales:

65 - se logran fácilmente tintas muy fuertes con una viscosidad por debajo de 2,500 cps debido a una característica de los monómeros y oligómeros seleccionados que son capaces de imprimir en base de húmedo sobre húmedo y exhibir una capacidad de pigmento de carga alta;

- las tintas obtenidas pueden mostrar un contenido reducido de compuestos orgánicos volátiles, incluso por debajo de 15% de la fórmula total, en comparación con las tintas de formulación de la técnica anterior que tienen alto contenido de solventes sólidos que usan aproximadamente 50% de compuestos orgánicos volátiles en su composición.

La combinación de las dos características -tintas de color muy fuertes y bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles- da a la tinta la capacidad de cumplir la normativa europea y americana sobre compuestos orgánicos volátiles y contaminación, sin ningún pretratamiento o tratamiento final del aire o los residuos. Estas medidas reducen el costo de los productos finales, mejoran la calidad de la tinta y contribuyen a la conservación del medioambiente.

En la segunda realización, no hay solvente en la tinta, es decir, la tinta flexográfica es una tinta libre de compuestos orgánicos volátiles; la tinta de cambio de fase curable por radiación incluye un gelificante curable que consta de o incluye un polímero bloque parcialmente insoluble en el medio reactivo a temperaturas ambiente de aproximadamente 15°C a aproximadamente 35°C, de forma similar a lo antes descrito con referencia a la primera realización. La tinta también incluye preferiblemente monómeros y oligómeros curables adicionales, así como polímeros curables o no reactivos y aditivos promotores de gel, seleccionados de modo que se evite la formación de una tinta de una sola fase a temperatura ambiente en condiciones estándar.

El uso del gelificante compuesto, por ejemplo, un polímero parcialmente soluble, permite que la tinta forme un estado de gel que tiene una dureza de al menos 4 shore 00 según ASTM D2240 - 05 Método de prueba estándar para propiedades del caucho a temperaturas de aproximadamente 15°C a aproximadamente 35°C. Para obtener la fluidez requerida para uso en el proceso de impresión flexográfica, la tinta se calienta o agita (es decir, se aplican fuerzas de cizalladura a la tinta), o ambos, de modo que el estado de gel se destruya y la tinta tenga suficiente fluidez (es decir, una viscosidad de menos de 4000 cps y preferiblemente menos de 2500 cps y en su mayor parte preferiblemente inferior a 1000 cps) para ser manejada por el sistema de impresión de una manera que la aplique en el sustrato final.

Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es una máquina de impresión flexográfica que incluye medios para calentar y/o medios para agitar o aplicar una fuerza de cizalladura a la tinta antes de aplicar dicha tinta al sustrato final.

Después de la impresión, la temperatura disminuye de nuevo a un rango deseable y la agitación cesa llevando de nuevo la tinta al estado de gel. Las capas de tinta impresas se convierten en un estado de gel sobre la superficie de sustrato y todas las capas presentan suficiente rigidez para asegurar el atrapamiento en húmedo de los colores siguientes entrantes, hasta la aplicación de todos los colores y la posterior exposición a energía de radiación para iniciar el curado/polimerización de los componentes curables de la tinta. Esta realización tiene la ventaja de proporcionar una tinta de impresión flexográfica que está libre de solventes orgánicos, es decir, que está libre de compuestos orgánicos volátiles. Tal característica es de la máxima importancia para la economía del proceso y del aparato de impresión.

La presente invención y sus ventajas se entenderán mejor a medida que prosiga la descripción detallada. A los dibujos que son parte de la presente memoria descriptiva se hará referencia cuando sea necesario con la finalidad de ilustrar la invención, aunque no deberán considerarse como limitativos.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a un proceso flexográfico con capacidad de húmedo sobre húmedo (atrapamiento húmedo) en base a formación de gel o disolución temporal de gel de tintas de impresión flexográfica controlando el parámetro de solubilidad Hansen del sistema de tinta, como se define en la reivindicación 1. El mecanismo para obtener atrapamiento de color húmedo sobre húmedo deseable se basa en la formación de gel en la tinta aplicada usando un mecanismo fisicoquímico controlado de precipitación de polímero. Esto se puede hacer controlando el parámetro de solubilidad Hansen, por ejemplo, por evaporación de un solvente no reactivo y volátil, dejando atrás un líquido que no disuelve un polímero dado o segmentos del mismo.

El proceso de formación de gel en el caso de la presente invención se limita estrictamente a enlaces físicos, usando, como se ha mencionado anteriormente, un nivel muy bajo de polímero, con un rango de entre 0,1% a 10% en un medio de más de 50% de líquido de la formulación final, donde la mayor parte está formada por un monómero o monómeros y oligómeros no volátiles reactivos, preferiblemente de baja viscosidad, que tienen necesariamente parámetros de solubilidad Hansen apropiados.

Una propiedad muy importante de los geles que se refiere a los dos conceptos principales de esta patente (formación de gel y parámetros de solubilidad Hansen) es la influencia de la solvencia del medio en la resistencia de gel obtenida por el grado de formación de red que da una estructura de gel más o menos rígida (dureza) y pegajosidad (adherencia). En un medio de muy pobre solubilidad de polímero, las moléculas de polímero se difunden dentro del medio como una red, en vez de agruparse, como se ha explicado brevemente anteriormente.

Esto crea una estructura de gel muy fuerte creada por una red polimérica con una fase líquido dentro de ella.

5 La selección del polímero y la formulación de la composición de tinta se hacen con el fin de evitar la separación de fase (líquido-sólido) cuando se forma el sistema de gel. Se requiere un equilibrio esmerado de los parámetros de solubilidad Hansen.

10 La red polimérica formada en el gel, como se demuestra en la figura 6, debe retener la cantidad relativamente grande de líquido dentro de la red, lo que quiere decir que cierto nivel de atracción, a veces llamado solvación, debe mantenerse entre cadenas poliméricas extendidas y el líquido. Se puede ver, por lo tanto, que la formación del tipo correcto de gel está conectada al otro concepto importante de la presente invención, controlar los parámetros de solubilidad Hansen, para proporcionar el grado correcto de resistencia de gel en el tiempo correcto.

15 Se halló que los geles de tinta adecuados para la presente invención y capaces de resistir la posterior impresión y de proporcionar atrapamiento en húmedo son los que tienen una dureza de al menos 4 shore 00 según ASTM D2240 - 05 Método de prueba estándar para propiedades del caucho, Dureza durométrica. Véase www.astm.org y ASTM Volumen 09,01 Caucho, Natural y Sintético -- Métodos de prueba generales; Negro de carbón. La dureza preferida es de al menos 7 Shore 00 y muy preferiblemente al menos 10 Shore 00. El límite superior se selecciona según el uso final y es preferiblemente (aunque no necesariamente) de 50 Shore 00 y más preferiblemente de 25 Shore 00. 20 La dureza del gel de la muestra preparada se mide 15 minutos después de que la tinta gelificada ha alcanzado un peso constante, es decir, después de completar la evaporación de solvente, a temperatura ambiente (es decir, de 15 a 35°C). En el caso de formulaciones de tinta sin solvente, la dureza de gel de la muestra preparada se mide 30 minutos después de la formación de gel, a temperatura ambiente (es decir, de 15 a 35°C).

25 La invención se explicará ahora con referencia inicialmente a la primera realización.

Esta invención analiza lo que se puede llamar solvencia inversa, controlando o cambiando el parámetro de solubilidad Hansen del medio de tal forma que se obtenga algún grado modificado de solvencia o solvación del polímero elegido para producir una capa de tinta de gel, o parecido a sólido, que tiene suficiente resistencia y rigidez para soportar un proceso flexográfico de sobreimpresión o un proceso de impresión tipográfica. 30

La gran ventaja de este principio es la capacidad de producir este fenómeno con un nivel muy bajo de solvente, a causa de la base operativa de los parámetros de solubilidad Hansen. La selección de polímero y líquidos que compondrán la formulación final se puede hacer de tal forma que tengan parámetros de solubilidad Hansen del líquido reactivo incompatible en el gel correcto en el límite de solubilidad del polímero, o justamente disuelva marginalmente segmentos dados del polímero. Cambios muy pequeños de la cantidad de un líquido solvente o reactivo apropiado con los parámetros correctos de solubilidad Hansen pueden ajustar el estado de líquido a gel o viceversa. 35

40 La presente invención, en base a la formación de gel de la tinta durante el proceso de impresión, a saber, entre dos estaciones de entintado adyacentes, permite la práctica exitosa del proceso de sobreimpresión. Como se puede ver en la figura 6, la presente invención aprovecha tanto la movilidad del líquido de baja viscosidad durante todo el gran espacio libre dentro de la red de gel de polímero y de la destrucción de gel durante el curado. Esta destrucción de gel es producida por el calor generado por la reacción química exotérmica durante el curado. Es conocido que los geles físicos son muy sensibles a calor. La película, una vez más, es líquido o parecida a líquido, y puede fluir conjuntamente para formar una impresión curada fuerte. Las regiones de solubilidad representadas en las figuras 1, 2 y 7 aumentan con la temperatura más alta, y los líquidos con parámetros de solubilidad Hansen justo fuera del límite de solubilidad a temperatura ambiente son buenos solventes a temperatura elevada. En la presente invención, este efecto contribuye a la rotura deseada del gel a temperaturas más altas. Este concepto está en la base de la segunda realización de la invención, donde se prepara inicialmente un gel de manera que esté justo fuera del límite de solubilidad a temperatura ambiente. 45 50

La alta movilidad de los componentes reactivos durante el proceso de curado en el gel, y después de la rotura del gel cuando aumenta la temperatura en la fase curada, asegura el más alto grado de conversión química sin ningún control o aparato adicional. 55

Los criterios para seleccionar los monómeros pueden resumirse en los puntos básicos siguientes con referencia a las posiciones de parámetro de solubilidad Hansen de las figuras 1, 2 y 7:

60 a) La media del parámetro de solubilidad Hansen para la combinación final de monómero/oligómero (uno o más monómeros) no debe disolver directamente el polímero elegido, es decir, el punto en las figuras para esta mezcla estará fuera de la región de solubilidad completa del polímero;

65 b) Se prefiere que la media del parámetro de solubilidad Hansen para la combinación final de monómero/oligómero esté cerca del límite de solubilidad del polímero con el fin de minimizar la cantidad de solvente a usar y de tener la

ventaja adicional de la rotura de gel con una temperatura incrementada. Es decir, el punto que representa esta mezcla deberá estar muy cerca del límite de solubilidad en las figuras 1, 2 y 7, pero justo fuera de esta región;

5 c) La combinación final de monómero/oligómero debe seleccionarse con el fin de producir una tinta de baja viscosidad (menos de 4000 cps y preferiblemente menos de 2500 cps y muy preferiblemente por debajo de 1000 cps);

10 d) La selección de monómero se adapta a la aplicación final, por ejemplo, solamente algunos de los monómeros curables por radiación pueden usarse para producir envases flexibles para alimentos, lo que quiere decir que la formulación para envases flexibles para alimentos debe seguir las normas del país o de la región.

15 e) El punto de ebullición del monómero debe ser preferiblemente más alto que el de cualquier solvente no reactivo que pueda estar presente con el fin de mantener los monómeros dentro de la capa de tinta después de que el solvente no reactivo se haya evaporado.

Los principales criterios para elegir el solvente pueden resumirse de la siguiente manera:

20 a) El solvente seleccionado debe mostrar estabilidad en el medio (por ejemplo, evitar alcoholes y glicoles que podrían experimentar transesterificación en un período corto de tiempo, generando acrilatos tóxicos).

b) Hay que elegir un solvente no reactivo útil en esta invención de entre los que son lo más inocuos posible para el hombre, con baja irritación de la piel y respiratoria, y que también sean compatibles con el destino final de la tinta (envases flexibles para alimentos, por ejemplo).

25 c) con el fin de minimizar la cantidad de solvente no reactivo añadido, las opciones preferidas tendrán parámetros de solubilidad Hansen lo más lejos posible de los parámetros de solubilidad Hansen de la mezcla formulada final. Los parámetros de solubilidad Hansen de las mezclas se calculan a partir del promediado del peso (o volumen) de los parámetros de solubilidad Hansen de los componentes individuales. El efecto de un componente dado en esta media es más grande a la misma concentración cuando sus parámetros de solubilidad Hansen están lejos de la media final. Esto proporciona la posibilidad de niveles en gran medida reducidos de solvente no reactivo.

30 d) Los parámetros de solubilidad Hansen y la concentración de cualquier solvente no reactivo que pueda estar presente deben conducir a una posición final en los gráficos de solubilidad Hansen, como los representados en las figuras 1, 2, y 7, que está justamente dentro de la región definida por el radio de solubilidad del polímero. Su evaporación conducirá entonces a la formación de gel deseada, dado que los parámetros de solubilidad Hansen del líquido que queda se desplazan entonces fuera del límite que define la solubilidad del polímero. Esto da lugar a la formación de gel como se ha descrito anteriormente.

35 e) En diagramas de parámetro de solubilidad Hansen tal como los representados en las figuras 1, 2, y 7, la línea que conecta los parámetros de solubilidad Hansen promediados de los líquidos en la tinta formulada y los parámetros de solubilidad Hansen de cualquier solvente elegido en la formulación deberá pasar preferiblemente a través del centro de solubilidad del polímero dado que éste es el punto más sensible para la eficiente destrucción de gel resultante en una tinta flexográfica aplicable de baja viscosidad con menos de 4000 cps y preferiblemente menos de 2500 cps y en su mayor parte preferiblemente menos de 1000 cps de la formulación.

40 f) El punto de ebullición de cualquier solvente no reactivo elegido que pueda estar en la formulación es preferiblemente inferior al punto de ebullición de cualquiera de los monómeros presentes con el fin de asegurar su evaporación sin pérdida observable de monómeros.

50 Según un aspecto de la invención, para lograr atrapamiento en húmedo en todas las condiciones de ensayo, especialmente cuando el atrapamiento máximo de colores está por debajo de 300% (máximo 3 x 100% colores sobrepresos), se usa una pequeña cantidad de insuflaciones de aire con el fin de asegurar la extracción completa de todos los solventes de la película secada. Esto reduce la posibilidad de retención de olor o solvente residuales, especialmente cuando se trata de envases para alimentos.

55 Por lo general, es adecuado aire frío para esta finalidad. Esto reducirá de forma significativa el uso de energía y contribuirá a la reducción de emisiones de CO₂ dado que se pueden evitar las secadoras de combustión de gas. Esto es posible por el uso de la técnica de gel de la invención y la destrucción del gel por el calor de reacción generado durante el proceso de curado propiamente dicho, de tal manera que no se requiere calor externo.

60 Esta invención también permite la formulación de tintas con color muy fuerte, lo que, a su vez, permite la aplicación satisfactoria de películas de tinta más finas. Tales tintas requieren polímero junto con los monómeros y/u oligómeros con el fin de incorporar los pigmentos de manera bien dispersada y estabilizada para obtener tintas transparentes, brillantes y de color puro. La cantidad de tinta aplicada es tal que obtiene una capa fina de tinta: cuanto más fina es la capa de tinta, más rígida es esta capa dado que está más próxima al estado sólido, así como a una base sustancialmente más rígida a las otras capas de tinta que se imprimirán encima.

65

Además, si la capa de tinta es fina, la evaporación de cualquier solvente no reactivo residual tendrá lugar mucho más fácilmente, lo que quiere decir menores demandas de calor, y también secado más rápido. Esto puede dar lugar a evitar el uso de cualquier fuente externa de calor en particular dado que el gel físico se rompe por el calor generado por la reacción de polimerización durante el paso de curación del proceso de la invención; este calor de reacción es suficiente para evaporar cualquier solvente no reactivo presente.

Como se ha mencionado previamente, las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) en el proceso de la invención son drásticamente bajas e inferiores a las de los procesos de impresión conocidos porque la invención da lugar a tintas de un contenido de sólidos sumamente alto con niveles muy bajos de solventes no reactivos que requieren menos atención por parte de los impresores y también muestran un rendimiento muy bueno en comparación con otras tintas UV/EB o de solvente/agua.

En la Tabla 2 siguiente se exponen los resultados comparativos con respecto a las mismas condiciones operativas.

Tabla 2 - Comparación de la emisión de solventes en base a una formulación UV/EB

	Contenido de solventes	Resistencia	Aplicación	Producción	Tinta usada	Emisión de solventes
Tipo de tinta flexo	(%)	(%)	(g/m ²)	(m ²)	(kg)	(kg)
UV/EB-Invención	10%	250%	2	1.000.000 m ²	2000	200
Tinta de solventes estándar	60%	100%	5	1.000.000 m ²	5000	3000

La Tabla 2 anterior expone una comparación de la emisión de solventes en base a una formulación UV/EB diseñada según la presente patente con la tinta usual a base de solventes. El resultado final en términos de emisión de compuestos orgánicos volátiles es 15 veces menos emisiones en las tintas UV/EB de la invención que en una tinta pura a base de solventes.

Se puede usar varios métodos para asignar parámetros de solubilidad Hansen a los materiales importantes al llevar a la práctica esta invención. Uno de ellos es usar los cálculos teóricos del parámetro de solubilidad Hansen en base a contribuciones de grupo. Esto puede dar una idea de las posiciones relativas de los monómeros u oligómeros elegidos en un gráfico de parámetro de solubilidad Hansen del tipo representado en las figuras 1, 2, y 7. Las determinaciones experimentales son ciertamente las más fiables y darán lugar a los valores más probables de los monómeros en el espacio de solubilidad, pero cabe esperar una revisión menor de estos valores de parámetro de solubilidad Hansen.

El uso del método experimental permitió la determinación de los parámetros de solubilidad Hansen para un número de monómeros UV/EB que pueden usarse ventajosamente en formulaciones según esta invención. Estos valores pueden usarse ventajosamente en gráficos del tipo expuesto en las figuras 1, 2 y 7, por ejemplo, o incluso con procesamiento informático más sofisticado si está disponible.

Los materiales curables por radiación preferidos se seleccionan, sin limitación, a partir de los siguientes triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA), diacrilato de tripropilen glicol (TRPGDA), Triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (3) (TMP3EOTA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (6) (TMP6EOTA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (9) (TMP9EOTA), triacrilato de trimetilolpropano propoxilado (6) (TMP6POTA), triacrilato de glicerilo de propoxilado (3) (G3POTA), triacrilato de di trimetilolpropano (DTMPTA), diacrilato de dipropilen glicol DPGDA, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado (5) (PPTTA), diacrilato de neopentil glicol propoxilado (2) (NPG2PODA), diacrilato de 1,6-hexanodiol etoxilado (2) (HD2EODA).

La cantidad de monómeros en la composición de tinta final, antes de ser gelificada, está dentro del rango de 0% a 80% (p/p) de la composición de tinta total, preferiblemente, entre 30% y 50% en peso de la formulación de tinta total.

La adición de monómeros es útil dado que la combinación de monómeros, oligómeros, y solventes no reactivos permite el control de los parámetros de solubilidad Hansen de la fórmula en todo momento, y da una buena solvencia a polímeros seleccionados, con baja viscosidad resultante y alto contenido de sólidos. Dado que los monómeros no se evaporarán con el solvente debido a su punto de ebullición más alto y dado que no estarán presentes en la tinta curada como tal, que ha reaccionado a la tinta entrecruzada durante el curado final, se incluyen en los sólidos.

En caso de que se usen oligómeros en lugar de monómeros, el polímero no reactivo deberá ser incompatible con los oligómeros elegidos y tener una viscosidad muy baja para permitir la formulación de la tinta con una viscosidad

deseable, preferiblemente de entre 1000 cps y 2500 cps. El porcentaje preferido de oligómeros está dentro del rango de 45% a 60% en peso de la formulación total.

Los oligómeros recomendados a mezclar o no con monómeros incluyen, aunque sin limitación, epoxi acrilato de baja viscosidad como Sartomer CN131 BTM, Sartomer CN132TM, acrilato de amina como Sartomer CN371TM y CN386USTM, acrilato de poliéster como Cytec Ebecryl 452TM, Sartomer CN2262TM y CN2270TM, acrilato de aceite de semilla de soja epoxidizado como Sartomer CN111TM y Agisyn 2020TM (AGI Corporation). Los oligómeros están presentes en una cantidad de 0 a 80% (p/p) de la composición de tinta total; la cantidad total de oligómeros y monómeros está preferiblemente dentro del rango de 10% a 35% (p/p) de la composición de tinta total.

Según la primera realización de la presente invención, la gelación se obtiene a partir de polímeros no reactivos, con una cantidad muy pequeña de solvente, dependiendo en especial del polímero seleccionado. Los porcentajes útiles de los solventes pueden variar desde 1% hasta 15% (p/p) de la composición de tinta total.

Con respecto a la selección de solventes para la práctica de esta invención, los solventes preferidos son los que tienen tasas de evaporación relativas media a baja, preferiblemente entre 5 y 100 en la escala de tasa de evaporación relativa, poniéndose la tasa de evaporación de acetato de n-butilo igual a 100. El solvente deberá tener muy baja toxicidad y parámetros de solubilidad Hansen adecuados en relación a la mayor parte de los monómeros UV/EB y oligómeros para controlar el proceso de gel como se ha descrito anteriormente.

Según los criterios establecidos para la selección de los solventes no reactivos correctos para la práctica de la presente invención, los solventes preferidos incluyen, aunque sin limitación: propilen glicol monometil éter (Dowanol PM®), dipropilen glicol monometil éter (Dowanol DPM®), acetato de propilen glicol monometil éter (Dowanol PMA®), propionato de n-propilo, propionato de n-butilo, propionato de n-pentilo, diacetato de propilen glicol, carbonato de dietilo, y carbonato de dimetilo. El uso de solventes no reactivos que tienen tasas de evaporación relativas media a baja tales como Dowanol PMTM (propilenglicol monometil éter) o Dowanol DPMTM (dipropilen glicol monometil éter) también mejoran la estabilidad de la tinta en la máquina permitiendo hasta 72 horas de impresión sin interferencia de operadores para regular la viscosidad. Esto quiere decir que el estándar de impresión también permanece constante durante este tiempo, lo que, a su vez, significa un proceso de impresión flexográfica estable muy deseable.

El solvente no reactivo preferido usado en el sistema de la presente invención puede disolver o no el polímero directamente. Esto se debe a que los monómeros, oligómeros y solventes no reactivos usados pueden tener parámetros de solubilidad Hansen fuera de la región/volumen de solubilidad del polímero como se muestra en las figuras 1, 2 y 7. Esto es posible, dado que sus mezclas deben tener los parámetros de solubilidad Hansen apropiados para permitir el control del proceso de impresión aquí descrito.

Es preceptivo, sin embargo, que el medio líquido, después de la evaporación parcial o total de cualquier solvente no reactivo en la formulación, sea un no solvente para el polímero, o segmentos dados del polímero, con el fin de controlar la formación del gel.

La elección opción de polímeros adecuados (que actuarán como gelificantes) en la puesta en práctica de esta invención requiere cuidado. La selección está realmente restringida por la necesidad de hallar un polímero que tenga un límite de solubilidad que pueda usarse con ventaja. La formulación de tinta líquida final debe tener parámetros de solubilidad Hansen cerca de este límite, con control sobre cómo los parámetros de solubilidad Hansen pueden cambiar durante el proceso de impresión. Entre los polímeros más adaptables están los polivinil butirales y algunos polímeros o copolímeros de metacrilato de metilo u otros copolímeros acrílicos.

Los polímeros preferidos incluyen, aunque sin limitación, Butvar® B76, Butvar® B79, Butvar® B90, Butvar® B98 producido por Solutia, Inc, Elvacite® 2013, Elvacite® 2016, Elvacite® 2046, producido por Lucite Internacional, Inc. Otros polímeros adecuados son polímeros dendríticos que tienen diferentes segmentos de polímero; un ejemplo de este tipo de polímeros es Boltorn® U3000 producido por Perstorp.

La cantidad de polímeros en la composición de tinta final, antes de gelificarse, está dentro del rango de 0,5% a 15% (p/p) de la composición de tinta total, preferiblemente, entre 1% y 5% en peso de la formulación de tinta total.

Los parámetros de solubilidad Hansen de muchos más polímeros y monómeros y oligómeros pueden definirse con el fin de formular más composiciones de tinta según esta patente.

Los colorantes útiles para el sistema incluyen todos los pigmentos orgánicos principales según la siguiente lista no limitadora: Amarillo 3, Amarillo 12, Amarillo 13, Amarillo 17, Amarillo 74, Amarillo 83, Amarillo 114, Amarillo 121, Amarillo 139, Amarillo 176, Naranja 5, Naranja 13, Naranja 34, Rojo 2, Rojo 53.1, Rojo 48.2, Rojo 112, Rojo 170, Rojo 268, Rojo 57.1, Rojo 148, Rojo 184, Rojo 122, Azul 15.0, Azul 15.3, Azul 15.4, Violeta 19, Violeta 23, Verde 7, Verde 36 y Negro 7. El uso de pigmentos inorgánicos análogos a dióxido de titanio es preceptivo para tintas blancas y algunos pigmentos de hierro son deseables para algunas aplicaciones.

Los aditivos desempeñan un papel importante en la fórmula, especialmente con el fin de lograr una alta carga de pigmento con baja viscosidad y de mejorar algunas propiedades finales como la humectabilidad de sustratos de plástico, resistencia al rayado, control de espuma, etc.

5 Los principales aditivos recomendados incluyen, aunque sin limitación, Byk 019TM, Byk 023TM, Byk 361TM, Byk 3510TM, Disperbyk 163TM, Dysperbyk 168TM (fabricado por Byk Chemie), Foamex NTM, Airex 900TM, Tegorad 2100TM, Tegorad 2500TM, Tego Dispers 651TM, Tego Dispers 685TM, Tego Dispers 710TM (fabricado por Tego Chemie), Solsperse 5000TM, Solsperse 22000TM, Solsperse 32000TM, Solsperse 39000TM (fabricado por Noveon), DC 57TM, DC190TM, DC 200/500TM (fabricado por Dow Corning), Genorad 21TM (fabricado por Rahn), Omnistab 510TM
10 (fabricado por IGM Resins).

La cantidad de colorantes y aditivos está dentro del rango usual en esta técnica. Sin embargo, el tipo y cantidad de colorante afectará a la dureza del gel.

15 La figura 1 muestra esquemáticamente el concepto de la presente invención en base al parámetro de solubilidad Hansen. La figura 1 usa δ_p , el parámetro de solubilidad Hansen polar en función de δ_h , el parámetro de solubilidad Hansen de enlaces de hidrógeno. Todos los solventes buenos para el polímero definen la región de solubilidad (esfera de solubilidad dado que hay tres parámetros de solubilidad Hansen). Esto se indica esquemáticamente con el círculo A que tiene un centro C y radio R. Todos los líquidos, reactivos o no, tal como solvente (S) dentro del
20 círculo, disolverán el polímero mientras que el monómero (M) no lo hará, dado que su posición está fuera de la esfera de solubilidad.

La figura 2 usa el mismo tipo de gráfico que la figura 1 para mostrar el cambio en los parámetros de solubilidad Hansen de la tinta después de la evaporación de un solvente no reactivo S. Como puede observarse comparando
25 estas figuras, los parámetros de solubilidad Hansen media de los líquidos (F) en la tinta se desplazan dentro del círculo límite en el estado de suministro, a justamente fuera de este límite después de la extracción de cualquier solvente no reactivo. Entonces se efectúa la formación de gel deseada.

Como se ha mencionado previamente, en casos dados, puede ser posible usar un polímero con segmentos
30 especiales que no son solubles en el líquido de la tinta suministrada, con formación de gel desde el inicio. Este gel puede ser degradado fácilmente por fuerzas de cizalladura en el proceso de impresión para proporcionar un líquido que puede ser transferido dentro del equipo de impresión, como se ha descrito anteriormente. El gel es restablecido entonces entre los pasos donde se aplican los diferentes colores en el proceso de impresión de húmedo sobre húmedo. No hay fuerzas de cizalladura importantes después de aplicar la tinta, de modo que el gel se formará
35 rápidamente de nuevo.

Como describen muchos autores expertos en la técnica, tales como Van Kevelen y Hoftzyer (Van Krevelen, D. W.; Hoftzyer, P.J., Properties of Polymers. Correlation with Chemical Structure; Elsevier: NY, 1972.), Hansen (Hansen, Charles (2000). Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook. Boca Raton, Fla: CRC Press) y Hoy (K. L. Hoy, The Hoy tables of solubility parameters, Unión Carbide Corp., 1985), una combinación de dos compuestos en una
40 cantidad adecuada puede dar lugar a un solo solvente teórico nuevo. En la presente situación, el solvente formulado F (50% de monómero M y 50% de solvente S) aparece exactamente en el punto medio de la línea que une ambos S y M. Dado que el "nuevo solvente" está dentro de la zona de solubilidad, será capaz de disolver una resina solvente A. Por otra parte, el monómero M es molecular alto y de punto de ebullición alto y después de imprimir en el proceso flexográfico, el solvente S, que es mucho más volátil que el monómero M, comienza a evaporar. Como consecuencia, el punto que representa en el gráfico el solvente formulado F se desplaza hacia el "solvente restante". La figura 2 representa la posición nueva del solvente formulado F después de la evaporación de 50% del solvente S y la no evaporación del monómero M.

El proceso continúa hasta el punto donde no queda solvente S y el solvente formulado F es coincidente con el
50 monómero M porque será el único compuesto presente. Pero mucho antes de esa situación, el solvente formulado F estará fuera de la zona de solubilidad de la resina a base de solvente A, y entonces la resina a base de solvente A precipitará en el medio del monómero M, dando a la tinta una coherencia de gel que es suficiente para soportar el proceso de sobreimpresión. Los experimentos muestran una tinta con atrapamiento de color "bueno" a "excelente".

La formación de una red de gel adecuada en la tinta después de su aplicación y antes de la aplicación de tintas
55 posteriores de diferentes colores y el curado por radiación de la impresión en capas de todo el compuesto incluye los pasos siguientes:

60 a) formular un sistema de tinta curable por radiación adecuado para impresión flexográfica húmedo sobre húmedo combinando polímeros no reactivos y, si se desea, pequeñas cantidades de solventes no reactivos con monómeros y oligómeros reactivos;

65 b) permitir la capacidad de impresión húmedo sobre húmedo por un nuevo mecanismo conocido como control de parámetro de solubilidad Hansen por medio de evaporación de cualquier solvente no reactivo, dando lugar a precipitación del polímero no reactivo para formar un gel con resistencia suficiente para soportar el proceso de

sobreimpresión de color secuencial, o alternativamente ajustar los parámetros de solubilidad Hansen con monómeros y oligómeros reactivos solamente de tal manera que un polímero con segmentos tanto solubles como insolubles en la mezcla de monómeros y oligómeros reactivos sin ningún solvente no reactivo, pueda lograr adecuada resistencia de gel por precipitación de los segmentos no solubles, reconociendo que las fuerzas de cizalladura durante la aplicación de la tinta lo harán líquido de forma reversible, permitiendo así su aplicación lista y curado;

c) aplicar todos los colores secuenciales para completar el proceso de impresión flexográfica; dichos colores se preparan en base al nuevo mecanismo antes indicado;

d) curar simultáneamente todas las capas de tinta colectivamente al final del proceso usando radiación EB o UV.

Este nuevo mecanismo es sumamente útil y puede reducir de forma significativa, o tal vez incluso eliminar, el solvente no reactivo volátil en la formulación.

La semejanza del cuidado operativo entre esta familia de tintas y las tintas a base de solvente habituales también asegura la fácil adaptación de las impresoras a la nueva tecnología.

La tecnología de impresión flexográfica actual usa de 6 a 12 colores secuenciales para lograr el resultado final, pero es muy raro que se apliquen más de 4 o 5 colores uno sobre otro, porque los problemas de atrapamiento son más significativos en capas de tinta más gruesas, incluso con tintas tradicionales a base de solventes.

Las tintas formuladas según esta invención pueden aplicarse en máquinas flexográficas tradicionales, también con un cilindro anilox convencional y cuchilla raspadora, pero es deseable mejorar el cilindro anilox a cerca de 480 líneas/cm y menos de $2,5 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ (1200 líneas por pulgada y 1,6 BCM) en términos de cuatro colores de proceso y 250 líneas/cm - $5,5 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ (600 líneas por pulgada y 3,5 BCM) para colores blanco y negro usando una cuchilla gruesa o una cuchilla análoga a Superhoned® Gold de Allison Systems Corp.

La figura 3 muestra una prensa de impresión flexográfica tradicional, donde se representan el tambor central (CD), los cilindros anilox (1), los cilindros de plancha (2), las secadoras (3), y las cuchillas raspadoras encapsuladas (4).

Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención puede realizarse sin ninguna modificación de la maquinaria, a excepción de la adición de una unidad de curado por EB o UV al final del proceso, si no está presente ya, cuando el sustrato sale del túnel de secado final (5), como se representa en la figura 4 para la capacidad EB y en la figura 5 para la capacidad UV.

Según la figura 4, el sustrato es transferido desde la desenrolladora (U) al tambor central (CD) y luego al túnel de secado final (5) y luego al dispositivo de haz de electrones (EB) y a la enrolladora (R). Hay un recorrido similar en la situación representada en la figura 5. Aquí el sustrato, después de pasar a través del túnel de secado final (5) llega a los rodillos de enfriamiento (6) y los dispositivos de luz ultravioleta (UV), como lámparas y reflectores, y luego a la enrolladora (R).

A continuación, se indican ejemplos ilustrativos de algunas formulaciones producidas según la presente invención. Estos ejemplos, sin embargo, no pueden ser interpretados como limitativos. Se ha de considerar claramente que las alternativas o variaciones contempladas dentro del alcance de las reivindicaciones caen dentro del alcance de esta invención.

Para simplificar los cálculos y la presentación, el parámetro de dispersión Hansen para los monómeros reactivos no se ha considerado en estos casos, dado que es razonablemente similar al parámetro de dispersión Hansen de los otros componentes en el sistema, siendo todos estos de estructura lineal y no tienen halógenos u otros átomos más grandes del tipo que aumenta el parámetro de dispersión.

La Tabla 3 siguiente resume los parámetros de solubilidad Hansen de algunas materias primas usuales en el mercado, incluyendo las elegidas para los ejemplos de formulación siguientes.

Tabla 3

Parámetros de solubilidad Hansen de algunas materias primas usuales en el mercado		
PRODUCTO	$\delta_p \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$	$\delta_h \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
MONÓMEROS		
TMPTA	15,0	9,0
HDDA	11,2	11,8
TRPGDA	13,5	10,0
SOLVENTES		
Carbonato de dietilo	3,1	6,1

Carbonato de dimetilo	3,9	9,7	
Dowanol DPM ¹	4,1	10,2	
Dowanol PM2	7,2	13,6	
Propionato de n-butilo	1,6	3,3	
Proglyde DMM ³	2,1	3,8	
PIGMENTO			
NEGRO DE CARBÓN	6,0	5,5	
POLÍMEROS			
			R ₀
Butvar B76	4,3	12,7	10,4
Parlon P10	6,2	5,3	10,4
Ethocel STD 20	6,9	5,9	9,9
Lutonal IC/1203	2,5	4,6	12,4
Piccoumarone 450L	5,4	5,6	9,4
Elvacite 2016	8,0	5,0	8,2
¹ Dipropilen glicol metil éter			
² Propilen glicol metil éter			
³ Dipropilen glicol dimetil éter			

Ejemplo 1

- 5 La fórmula A es para una tinta curable EB formulada según el proceso de la presente invención para una aplicación no alimenticia que contiene solamente 5% de solvente y 0,5% de polímero (Polivinil-Butiral-Butvar® B76): La fórmula A se muestra en la Tabla 4 siguiente.

Tabla 4

FÓRMULA A						
Producto	Denominación comercial	Proveedor	Amarillo	Magenta	Cian	Negro
Aditivo	Omnistab 510	IGM Resins	0,5	0,5	0,5	0,5
Aditivo	Tego Glide 432	Tego Chemie	1,0	1,0	1,0	1,0
Aditivo	Tego Dispers 685	Tego Chemie	4,0	2,5	-	-
Aditivo	Disperbyk 168	Altana	3,0	5,5	6,5	5,0
Monómero	TMPTA	Cytec	51,0	51,0	51,0	48,5
Monómero	HDDA	Cytec	5,0	5,0	5,0	4,5
Acrilato de aceite de semilla de soja epoxidizado	CN111	Sartomer	5,5	6,0	6,0	6,0
Aditivo	Solsperse 22000	Noveon	2,0	-	-	-
Aditivo	Solsperse 5000	Noveon	-	-	1,5	2,0
Pigmento amarillo	Irgalite Yellow LCT	CIBA	22,5	-	-	-
Pigmento Magenta	Permanent Rubine L4B 01	Clariant	-	23,0	-	-
Pigmento cian	Heliogen LBL 7081D	BASF	-	-	23,0	-
Pigmento negro	Special Black 250	Degussa	-	-	-	27,0
Polímero	Butvar B76	Solutia	0,5	0,5	0,5	0,5
Solvente	Dowanol PM	Dow	5,0	5,0	5,0	5,0
Viscosidad (cps)			1500	1750	1350	2100
Densidad de color	Anilox: 480 l/cm - 1,85 cm ³ /m ²	1,12	1,35	1,89	1,66	

La producción se realizó en una Comexi FW 1508 a una velocidad de producción de 350 m/min usando solamente aire frío en los dispositivos de secado entre estaciones, y curó a 20 kGy en una EZCure-I DF™ producida por ESI (Energy Sciences Inc. - Wilmington, MA).

- 5 El material impreso se comprobó según el método de prueba de scotch en adhesión y los resultados se exponen en la Tabla 5 siguiente:

Tabla 5: Resultados de materiales impresos

Impreso	Tratamiento	Scotch
Material	Nivel ¹	Prueba ²
1- Polipropileno claro	40	Pasó
2- Polipropileno perlizado	40	Pasó
3- Polietileno claro	38	Pasó
4- Polietileno blanco	38	Pasó
1-Tratamiento en corona	2-Scotch® 880	

- 10 La presente formulación muestra los valores de atrapamiento siguientes donde los valores logrados, obtenidos mediante la invención, se comparan con valores mínimos obtenidos según el método offset conocido.

	Logrado	Offset (min)
Rojo:	75%	65%
Verde:	67%	75%
Azul:	50%	70%

- 15 Es claro que la resistencia de gel lograda en la formulación anterior no era suficiente para asegurar un valor de atrapamiento mínimo deseable para todos los colores; aunque algunos colores logran un poco más del mínimo, muestra la inconsistencia y los problemas potenciales que pueden producirse durante las pasadas de impresión.

- 20 Con el fin de evaluar la formulación anterior, todas las variaciones del parámetro de solubilidad Hansen antes y después de una pérdida de solvente de 5% de la formulación se calcularon en la Tabla 6 siguiente y se desarrolló la fórmula A siguiente:

Tabla 6 - Parámetro de solubilidad Hansen

FÓRMULA A- MONÓMEROS DE USO GENERAL (NO APROBADOS POR FDA)						
Compuesto	FÓRMULA INICIAL (A1)			FÓRMULA FINAL (A2)*		
	A1	$\delta h \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$	$\delta p \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$	A2	$\delta h \text{ ((J/cm}^3\text{)}^{1/2}$	$\delta p \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$
TMPTA	83,6%	7,524	12,54	91%	8,19	13,65
HDDA	8,2%	0,9676	0,9184	9%	1,062	1,008
TRPGDA	0%	-	-	0%	-	-
Dowanol PM	8,2%	1,1152	0,5904	0%	-	-
Total	100%	9,6068	14,0488	100%	9,252	14,658

* Después de toda la evaporación de solvente

- 25 Después de sacar todos los demás componentes de la formulación, y de restringir la fórmula a los compuestos que formarán el medio de solubilización, la fórmula A da la Fórmula de compuesto líquido A1, donde TMPTA representa 83,6%, HDDA es igual a 8,25% y el 5% de los solventes en la fórmula total es 8,2% del medio líquido.

- 30 La variación del parámetro de solubilidad Hansen de la fórmula inicial A1 (antes de la evaporación de solventes) y la fórmula A2 (después de la evaporación de solventes) se expone a continuación:

	$\delta h \text{ ((J/cm}^3\text{)}^{1/2}$	$\delta p \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$
Fórmula A1	9,6	14,0
Fórmula A2	9,3	14,7

- 35 Debido al insuficiente atrapamiento en el ejemplo anterior, se estudian bien el comportamiento del gel, y la dureza se definió como una de las propiedades que mejor representan el gel propiamente dicho.

- 40 Para proporcionar las lecturas de la dureza de gel, se prepararon formulaciones con 5%, 4%, 3%, 2% y 1% de polivinil butiral (Butvar B76) en peso del no volátil total para cada uno de los colores básicos (amarillo, magenta, cian y negro) y se midieron por medio de un durómetro Shore 00 según ASTM D2240 - 05 "Método de prueba estándar

para propiedades del caucho" producido por Woltest Company - Rua Francesco Mosto, 55 - Sao Paulo - 05220-005 - SP - Brasil. Este método de prueba se basa en la penetración de un tipo específico de indentador cuando se introduce en el material en condiciones especificadas; es una prueba empírica.

- 5 Se produjeron 150g de la fórmula total por cada color y concentración y se gelificaron en un bote dejando la superficie libre y plana para aplicar el cabezal de lectura del durómetro Shore 00 y obtener la medida correcta.

10 Este tipo de durómetro se usa normalmente para medir espumas poliméricas muy blandas, tal como espuma de poliuretano utilizada en almohadas y colchones, y la lectura correcta se considera la lectura obtenida cuando los valores se han estabilizado en una secuencia de al menos 3 lecturas consecutivas. La prueba se lleva a cabo en el gel después de la evaporación de una cantidad suficiente del solvente, con el fin de cambiar el parámetro de solubilidad Hansen y de permitir la gelación de la tinta para los casos donde el solvente está presente en la formulación para regular el parámetro de solubilidad Hansen o después de un tiempo suficiente en los casos de formulación sin solventes.

15 La dureza se lee después de 15 minutos del peso constante de la muestra, lo que quiere decir que la muestra pierde prácticamente todo el solvente y alcanza la mayor dureza de la tinta gelificada.

20 Se halló que esta posibilidad de leer la dureza de gel es una diferencia física muy importante entre las tintas de la invención y las tintas conocidas que se basan en el aumento de viscosidad después de la evaporación de solventes. De hecho, todos los intentos de leer tintas offset de viscosidad muy alta fallaron en todos los tipos de color porque incluso cuando se detectó un valor de dureza en una primera lectura, la secuencia de lecturas no se estabiliza, disminuyendo cada vez que se repite a un punto en el que ya no fue posible hacer la lectura, porque el durómetro se hundió en la tinta viscosa. Esto es debido al hecho de que una tinta viscosa no establece una base gelada para las lecturas.

25 Las lecturas de la dureza de gel de la figura 12 explican bastante bien los resultados logrados, donde solamente la tinta amarilla tenía suficiente coherencia para soportar el proceso de sobreimpresión. De hecho, se halló que la dureza de gel también depende del tipo de pigmento usado; la misma composición puede proporcionar un gel que tiene suficiente dureza cuando se usa pigmento amarillo y un gel no suficientemente duro cuando se usa pigmento negro, como se explica a continuación.

30 Cuando se modificó la composición de la fórmula A para incluir una mayor cantidad de polímero, los valores de atrapamiento mejoraron drásticamente como se muestra en el ejemplo 2 siguiente.

35 La dureza de gel en función de la concentración de gelificante para polivinil butiral (Butvar B76) es razonablemente lineal para el intervalo de porcentajes seleccionado, pero cuando la dureza disminuye por debajo de 5 - 6 shore 00, es imposible leerla dado que la textura y la consistencia del gel no pueden soportar el dispositivo de medición que tiende a hundirse en la tinta. Realizando pruebas empíricas, se halló que por debajo de este valor límite inferior, es decir, 4 Shore 00, la resistencia del gel ya no puede soportar el proceso flexográfico de sobreimpresión.

40 El diferente comportamiento de las tintas negras puede explicarse de la siguiente manera. Los pigmentos de negro de carbón típicos tienen parámetros de solubilidad Hansen tales que absorben fácilmente solventes y/o polímeros comunes. Esto puede afectar fácilmente a los parámetros de solubilidad Hansen de la fase líquido en las tintas. La absorción de polímeros, en particular, da lugar a un rápido aumento de viscosidad, dado que el peso molecular del negro de carbón, por ejemplo, con dos moléculas de polímero adsorbido, es aproximadamente el doble de las moléculas de polímero individuales. El efecto que tiene en la viscosidad doblar el peso molecular es más grande que el de las dos moléculas de polímero individuales.

45 Los datos relativos a los negros de carbón más convencionales dan los siguientes parámetros de solubilidad Hansen al negro de carbón: $\delta P: 6 \text{ (Mpa}^3)^{1/2}$ y $\delta H 5,5 \text{ (Mpa}^3)^{1/2}$, poniendo el parámetro de solubilidad Hansen total dentro del rendimiento de solubilidad del polivinil butiral (Butvar B76).

50 Como el uso del negro en todas las pruebas de impresión se programó de manera que fuese el último color impreso, los resultados no quedaron afectados por la insuficiente dureza de gel. Para superar los problemas de atrapamiento de la primera formulación y tomando la información lograda de la evaluación de dureza, se preparó una nueva fórmula con 2,5% de polivinil butiral en todos los colores de la siguiente manera:

60 Ejemplo 2

65 En el ejemplo 2 se incrementó la cantidad de polímero, lo que significa una elevación de la densidad de red polimérica y de la cantidad de cambio del parámetro de solubilidad Hansen, con el fin de asegurar una distancia suficiente entre el estado de líquido y de gel, evitando la gelación de la tinta en el sistema de entintado. La Tabla 7 muestra la fórmula B.

Tabla 7

FÓRMULA B						
Producto	Denominación comercial	Proveedor	Cantidad			
Aditivo	Omnistab 510	IGM Resins	0,5	0,5	0,5	0,5
Aditivo	Tego Glide 432	Tego Chemie	1,0	1,0	1,0	1,0
Aditivo	Tego Dispers 685	Tego Chemie	4,0	2,5	-	-
Aditivo	Disperbyk 168	Altana	3,0	5,5	6,5	5,0
Monómero	TMPTA	Cytec	46,5	46,5	46,5	44,0
Monómero	HDDA	Cytec	3,0	3,0	3,0	2,5
Acrilato de aceite de semilla de soja epoxidizado	CN111	Sartomer	5,5	6,0	6,0	6,0
Aditivo	Solsperse 22000	Noveon	2,0	-	-	-
Aditivo	Solsperse 5000	Noveon	-	-	1,5	2,0
Pigmento amarillo	Irgalite Yellow LCT	CIBA	22,5	-	-	-
Pigmento magenta	Permanent Rubine L4B 01	Clariant	-	23,0	-	-
Pigmento cian	Heliogen LBL 7081D	BASF	-	-	23,0	-
Pigmento negro	Special Black 250	Degussa	-	-	-	27,0
Polímero	Butvar B76	Solutia	2,0	2,0	2,0	2,0
Solvente	Dowanol PM	Dow	10,0	10,0	10,0	10,0
Viscosidad (cps)			1250	1600	1250	1900
Densidad	Anilox: 480 l/cm - 1,85 cm ³ /m ²		0,97	1,32	1,79	1,47

La producción se realizó en una Comexi FW 1508 a una velocidad de producción de 350 m/min usando solamente aire frío en los dispositivos de secado entre estaciones y curado a 20 kGy en una EZCure-I DF™ producida por ESI (Energy Sciences Inc. - Wilmington, MA).

Se comprobó la adhesión del material impreso y los resultados se exponen en la Tabla 8 siguiente:

Tabla 8 - Resultados de materiales impresos

Impreso	Tratamiento	Scotch
Material	Nivel ¹	Prueba ²
1- Polipropileno claro	40	Pasó
2- Polipropileno perlizado	40	Pasó
3- Polietileno claro	38	Pasó
4- Polietileno blanco	38	Pasó
1-Tratamiento en corona	2- Scotch® 880	

La variación principal de la fórmula anterior y ésta (fórmula B) es el incremento de la cantidad de polímero (polivinil butiral - Butvar® B76) de 0,5 a 2,0% y la cantidad de solvente de 5% a 10%.

Cuando se estudió la nueva formulación era claro que la cantidad del solvente no reactivo no era suficiente en la fórmula A para mover el parámetro de solubilidad Hansen de la mezcla líquida final a un punto suficientemente dentro de la región de solubilidad del PVB para asegurar la solubilización correcta. Esto no era tan claro en la primera fórmula debido a la cantidad de PVB de la fórmula.

el nivel de solvente necesario para ajuste a un nivel mínimo de solubilización se recalculó a 17% del líquido compuesto (10% de la fórmula total B) en lugar de 8,2% de la formulación líquida o 5% de la fórmula total de la fórmula A.

La Tabla 9 siguiente expone la nueva situación para los parámetros de solubilidad Hansen para la fórmula B1 (antes de la evaporación de solventes) y B2 (después de la evaporación de solventes):

Tabla 9 - Parámetros de solubilidad Hansen para las fórmulas B1 y B2

FÓRMULA B - MONÓMEROS DE USO GENERAL (NO APROBADOS POR FDA)		
	FÓRMULA INICIAL (B1)	FÓRMULA FINAL (B2)*

Compuesto	B1	$\delta h ((J/cm^3)^{1/2})$	$\delta p (J/cm^3)^{1/2}$	B2	$\delta h ((J/cm^3)^{1/2})$	$\delta p (J/cm^3)^{1/2}$
TMPTA	78,0%	7,02	11,7	93,9%	8,451	14,085
HDDA	5,0%	0,59	0,56	6,1%	0,7198	0,6832
TRPGDA	0%	-	-	0%	-	-
Dowanol PM	17,0%	1,734	0,697	0%	-	-
Total	100%	9,922	13,484	100%	9,1708	14,7682

Los resultados de atrapamiento son aquí mucho mejores según se ve por los valores siguientes:

	Logrado	Offset (min)
Rodo:	89%	65%
Verde:	84%	75%
Azul:	81%	70%

5 Como muestran los datos anteriores, los valores de atrapamiento exceden en un buen margen el atrapamiento mínimo deseable y también mostraron gran estabilidad durante la pasada de impresión, incluso con un lote de operaciones de parada y arranque. Éste es el peor escenario para probar la estabilidad de atrapamiento.

10 Los parámetros de solubilidad Hansen en la fórmula B1 muestran una buena solvencia para el polímero (PVB) asegurando una solubilización correcta sin tendencia observable a formación de gel. Después de la evaporación de solventes, incluso usando solamente aire frío y hasta 350 m/min en una Comexi FW 1508, los valores de atrapamiento se consideran muy aceptables y estables. Los cambios en los parámetros de solubilidad Hansen se exponen a continuación:

	$\delta h ((J/cm^3)^{1/2})$	$\delta p (J/cm^3)^{1/2}$
Fórmula B1	9,9	13,5
Fórmula B2	9,2	14,8

15 **Ejemplo 3**

Usando el mismo principio de formulación general, pero usando solamente monómero aprobados por FDA para envases alimenticios, las formulaciones anteriores se cambian intercambiando HDDA por TRPGDA (diacrilato de tripropilen glicol).

25 En ambos casos, el uso de HDDA y/o TRPGDA tiene la finalidad de poner TMPTA lo más cerca posible del límite de solubilidad de Butvar® B76 con el fin de reducir todo lo posible el nivel de metoxi propanol (Dowanol PM) en la tinta, dado que, después de su evaporación, hay un efecto adverso de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera. La Tabla 10 siguiente muestra la fórmula C:

Tabla 10

FÓRMULA C						
Producto	Denominación comercial	Proveedor	Cantidad			
Aditivo	Omnistab 510	IGM Resins	0,5	0,5	0,5	0,5
Aditivo	Tego Glide 432	Tego Chemie	1,0	1,0	1,0	1,0
Aditivo	Tego Dispers 685	Tego Chemie	4,0	2,5	-	-
Aditivo	Disperbyk 168	Altana	3,0	5,5	6,5	5,0
Monómero	TMPTA	Cytec	37,5	37,5	37,5	36,5
Monómero	TRPGDA	Cytec	12,0	12,0	12,0	11,0
Acrilato de aceite de semilla de soja epoxidizado	CN111	Sartomer	5,5	6,0	6,0	6,0
Aditivo	Solsperse 22000	Noveon	2,0	-	-	-
Aditivo	Solsperse 5000	Noveon	-	-	1,5	2,0
Pigmento amarillo	Irgalite Yellow LCT	CIBA	22,5	-	-	-
Pigmento magenta	Permanent Rubine L4B 01	Clariant	-	23,0	-	-
Pigmento cian	Heliogen LBL 7081D	BASF	-	-	23,0	-
Pigmento negro	Special Black 250	Degussa	-	-	-	27,0
Polímero	Butvar B76	Solutia	2,0	2,0	2,0	2,0
Solvente	Dowanol PM	Dow	10,0	10,0	10,0	9,0

Viscosidad (cps)		1370	1640	1280	2100
Densidad	Anilox: 480 l/cm - 1,85 cm ³ /m ²	0,93	1,29	1,47	1,37

La producción se realizó en una Comexi FW 1508 con una velocidad de producción de 350 m/min usando solamente aire frío en los dispositivos de secado entre estaciones y curado a 20 kGy en una EZCure-I DF™ producida por ESI (Energy Sciences Inc. - Wilmington, MA).

5 El material impreso se comprobó para adhesión, exponiéndose los resultados en la Tabla 11 siguiente:

Tabla 11 - Resultados del material impreso

Impreso	Tratamiento	Scotch
Material	Nivel ¹	Prueba ²
1- Polipropileno claro	40	Pasó
2- Polipropileno perlizado	40	Pasó
3- Polietileno claro	38	Pasó
4- Polietileno blanco	38	Pasó
1-Tratamiento en corona	2- Fita Scotch® 880	

10 Pasando a la evaluación del parámetro de solubilidad Hansen, la Tabla 12 siguiente muestra su cambio antes y después de la evaporación de solventes:

Tabla 12 - Cambios en el parámetro de solubilidad Hansen

15

FÓRMULA C - MONÓMEROS APROBADOS POR FDA PARA ENVASES PARA ALIMENTOS						
Compuesto	FÓRMULA INICIAL (C1)			FÓRMULA FINAL (C2)*		
	C1	$\delta h ((J/cm^3)^{1/2})$	$\delta p (J/cm^3)^{1/2}$	C2	$\delta h ((J/cm^3)^{1/2})$	$\delta p (J/cm^3)^{1/2}$
TMPTA	63,0%	5,67	9,45	75,9%	6,831	11,385
HDDA	0,0%	0	0	0,0%	0	0
TRPGDA	20,0%	2	2,7	24,1%	2,41	3,2535
Dowanol PM	17,0%	2,312	1,224	0,0%	0	0
Total	100%	9,982	13,374	100%	9,241	14,6385

C1 son los parámetros de solubilidad Hansen antes de la evaporación de solventes y C2 son los parámetros de solubilidad Hansen después de la evaporación de solventes.

Los cambios en los parámetros de solubilidad Hansen se indican a continuación:

	$\delta h ((J/cm^3)^{1/2})$	$\delta p (J/cm^3)^{1/2}$
Fórmula C1	10,0	13,4
Fórmula C2	9,2	14,6

20 El comportamiento de atrapamiento logrado también era suficientemente bueno para el proceso de impresión flexográfica presentado en los resultados siguientes:

	Logrado	Offset (min)
Rojo:	99%	65%
Verde:	96%	75%
Azul:	95%	70%

25 En base al concepto descrito en la presente invención, los formuladores expertos en la técnica pueden implementar muchas variaciones de fórmulas del tipo aquí descrito. Hay gran número de opciones relativas a solventes no reactivos, resinas solubles en solvente, monómeros y oligómeros que permitirían conformidad con las reivindicaciones de esta invención. Además, los parámetros de solubilidad Hansen para otros muchos monómeros y oligómeros no se conocen actualmente. Tales datos ayudarían a desarrollar formulaciones de tinta dentro del alcance de esta invención sin requerir numerosas pruebas.

30 Según una segunda realización de la invención, la tinta es un gel que se pone temporalmente en un estado líquido con viscosidad adecuada para usarse en impresión flexográfica (por ejemplo, de menos de 2500 cps) y que vuelve a un estado de gel después de haber sido aplicado al sustrato. En esta realización, la tinta está libre de compuestos orgánicos volátiles y no contiene solventes, sino solamente monómeros y oligómeros. Resumiendo, el método lleva a cabo la preparación de una película de tinta sólida curable por radiación, gelificada, usando una formulación que tiene un polímero parcialmente soluble, y opcionalmente también un polímero soluble, donde el polímero

- parcialmente soluble tiene bloques o segmentos que no son solubles en el medio líquido de la tinta formada por oligómeros y monómeros curables por radiación. Estos segmentos o bloques insolubles se unen formando los enlaces en el gel de tal forma que este estado de gel se rompe por agitación, calor o una combinación de ambos, permitiendo así la impresión de una película de tinta líquida. La tinta líquida impresa vuelve al estado gelificado después de la impresión y la extracción de agitación, y así puede estar en una condición similar a las películas finales de a) anterior. Tales películas pueden resistir los efectos físicos que se producen durante la impresión, y también proporcionan el atrapamiento de color requerido para procesos de impresión multicapa húmedo sobre húmedo, en particular impresión flexográfica y tipográfica.
- Los gelificantes orgánicos conocidos que son adecuados para convertir una tinta de impresión curable por radiación, libre de compuestos orgánicos volátiles, a un gel a temperatura ambiente, siendo dicho gel fácilmente destructible por medio de temperatura, agitación o una combinación de ambos, crea una posibilidad de producir un sistema y las formulaciones de tinta correctas para superar las limitaciones que todavía hacen necesario que las fórmulas contengan diluyentes no reactivos para el proceso de impresión de húmedo sobre húmedo en flexografía y al mismo tiempo evitan el uso en tipografía de tintas de alta viscosidad que demandan más presión y presentan más dificultades para la impresión.
- Preferiblemente, el gelificante forma un estado de gel parecido a sólido en el medio de tinta a temperaturas por debajo de la temperatura a la que la tinta será impresa y manipulada por el sistema de entintado y este gel parecido a sólido se basa en la formación física de gel que exhibe dos fases, una constituida por una red formada por el polímero no completamente disuelto por interacciones de unión covalente tales como unión de hidrógeno, interacciones de Van der Waals, interacciones aromáticas sin unión, unión iónica o de coordinación, fuerzas de dispersión de London y análogos, y la segunda fase constituida por el medio líquido dentro de las cavidades de la red polimérica.
- Con el uso de fuerzas físicas tales como la temperatura o la agitación mecánica, el gel de la presente invención puede revertirse a un líquido con solamente una fase, próxima a un sistema sol y que representa una viscosidad deseable para el proceso de impresión seleccionado.
- La viscosidad deseable tiene menos de aproximadamente 4000 cps en la condición de aplicación (temperatura y agitación), preferiblemente de menos de 2500 cps y muy preferiblemente de menos de aproximadamente 1000 cps, y una dureza de al menos 4 shore 00 y a lo sumo 50 shore 00 según ASTM D2240 - 05 Método de prueba estándar para propiedades del caucho.
- La variación de temperatura para asegurar la transición entre ambos estados, gel a líquido, es inferior a 80°C, y preferiblemente inferior a 40°C, es decir, si la temperatura final deseada es una temperatura ambiente de 28°C, la temperatura de aplicación debe estar por debajo de 108°C y preferiblemente por debajo de 68°C.
- La forma fácil de asegurar la reducción de temperatura es la refrigeración del tambor flexográfico central y el cilindro de contrapresión en tipografía. Dado que el sustrato está rodeando los cilindros, la temperatura de la tinta aplicada disminuye más rápidamente, dando lugar a gelación.
- Adicionalmente, toda la agitación generada durante la fase de impresión cesa después de la deposición de la tinta sobre el sustrato, contribuyendo sustancialmente a la gelación de la capa de tinta aplicada.
- El problema principal del uso de dichas tintas especialmente en el proceso flexográfico es la gestión de la tinta en el estado de gel, dado que el calentamiento de la tinta demanda tiempo y el sistema de bombeo de máquinas flexográficas tradicionales es muy sensible a la presencia de tintas de alta viscosidad dentro del sistema.
- También la extensión de los tubos que conducen la tinta a través del sistema de entintado es una fuente de más problemas y dificultades de las impresoras. Con el fin de resolver dichos problemas y dado que las tintas pueden presentar formulaciones libres de compuestos orgánicos volátiles, la solución puede estar relacionada con el uso de un sistema diferente de entintado flexográfico, sin el sistema de duchillas raspadoras.
- Una máquina de impresión flexográfica adecuada para llevar a cabo la presente invención incluye medios para calentar o someter a fuerzas de cizalladura una tinta gelificada como se ha explicado anteriormente, es decir, una tinta gel que es adecuada para cambiar por agitación o aplicación de calor de un estado de gel a una tinta fluida con menos de 4000 y preferiblemente menos de 2500 cps de manera que sea aplicable por el sistema de tinta presente en la máquina de impresión flexográfica.
- Como se representa en las figuras, dicha máquina incluye medios de transferencia de tinta incluyendo rodillos anilox y planchas de impresión, incluyendo además medios de limpieza para quitar la tinta excesiva aplicada sobre los rodillos anilox de tal forma deje la tinta solamente dentro de las celdas del rodillo anilox, de forma análoga a una cuchilla aplicada en fotograbado o un sistema flexográfico convencional, con o sin cámara cerrada.

Las figuras 9 a 12 muestran un posible diseño del nuevo sistema de entintado flexográfico, aunque no se excluyen diseños diferentes, cubriendo los diseños un rango razonable de posibilidades y muestran una forma fácil de adaptar especialmente la máquina de impresión flexográfica de tal forma que haga el uso de tinta gelificada más fácil que las tintas flexo de solvente tradicionales como las tintas de la serie IroFlex™ de Toyo Inks y FlexiRange™ de FlintGroup.

Más específicamente, la figura 9 muestra una máquina de impresión flexográfica con un tambor central y dos sistemas de alimentación diferentes bajo las referencias 1 y 2. En la referencia 1 se facilita un sistema de alimentación automático o manual (1, 2) que alimenta la bandeja de tinta (1, 1) que suministra la tinta directamente al rodillo anilox (1, 3), limpiado por una cuchilla raspadora (1, 6) y luego entinta la plancha en cilindro portaplanchas (1, 4), y desde la plancha, la tinta se aplica al sustrato. El bote de contención (1, 5) está situado debajo de todo el sistema de entintado para evitar la contaminación de otro color en caso de derrame.

Adicionalmente, la figura 9, bajo la referencia 2, muestra una máquina de impresión flexográfica con sistema de alimentación automático o manual (2, 2) que alimenta la bandeja de tinta (2, 1) que suministra la tinta al rodillo de dosificación (2, 3) para reducir la cantidad de tinta transferida de nuevo al rollo de entintado (2, 4) y del rodillo de entintado al rodillo anilox (2, 5), limpiado por la cuchilla raspadora (2, 8) y entonces entinta la plancha en el cilindro portaplanchas (2, 6), y desde la plancha, la tinta es aplicada al sustrato (no representado). El bote de contención (2, 7) está situado debajo de todo el sistema de entintado para evitar la contaminación de otro color en caso de derrame.

La figura 10 representa otras dos posibles construcciones del sistema de entintado para manejar la tinta gelificada. Bajo la referencia 3 se muestra un sistema de alimentación (3, 2) que alimenta la bandeja de tinta (3, 1) que suministra la tinta directamente al rodillo anilox (3, 4) después de que la cantidad de tinta aplicada al anilox es controlada por el rodillo de dosificación (3, 3), después el exceso de tinta lo limpia una cuchilla raspadora (3, 7) y luego la tinta residual del rodillo anilox es aplicada al cilindro portaplanchas (3, 5), y desde la plancha, se aplica tinta al sustrato. Un bote de contención (3, 6) está situado debajo de todo el sistema de entintado para contener tinta derramada y evitar la contaminación de otro color en caso de derrame.

La referencia 4 muestra un sistema de entintado diferente en ausencia de bandeja de tinta convencional, sustituido por un sistema similar al usado en el campo de los laminadores sin solvente, donde el depósito de tinta gelificada (4, 3) alimentado de forma automática o manual por un sistema de alimentación (4, 2) está formado por un rodillo de dosificación a baja velocidad (4, 1) y el rodillo de dosificación a velocidad media (4, 4) que aplican una cantidad suficiente de tinta para cubrir completamente el rodillo anilox (4, 6) limpiado de dicho exceso de tinta por la cuchilla (4, 5) para aplicarla como una capa muy fina sobre la plancha de imprimir montada en el cilindro portaplanchas (4, 7) y finalmente es transferida al sustrato. Como en los otros ejemplos, el bote de contención (4, 8) debe aplicarse para evitar la contaminación del color en caso de derrame de tinta.

La figura 11 muestra la misma construcción que la de la figura 10 bajo la referencia 3, pero aquí el rodillo de dosificación (3, 3 - figura 10) se ha sustituido por una barra de dosificación (5, 3 - figura 11). Todos los demás componentes tienen los mismos números y relaciones que en la figura 10 - referencia 3, teniendo las referencias como primer número un 5.

Preferiblemente, el gelificante, es decir, el polímero no soluble o parcialmente soluble para tinta de impresión libre de compuestos orgánicos volátiles, curable por radiación, basada en el cambio de fase se basa en una resina de poliamida como las de Cognis Corporation, en particular VERSAMID 335, VERSAMID 338, VERSAMID 795 y VERSAMID 963, todas las cuales tienen pesos moleculares bajos con menos de 40000 Daltons y bajos números de aminas.

El nivel de poliamida dentro de la formulación aumenta las propiedades y la resistencia del gel, dado que la resina de poliamida es el principal agente gelificante en tinta de impresión libre de compuestos orgánicos volátiles, curable por radiación, basada en cambio de fase.

La poliamida actúa de la misma forma que los polímeros en el alto contenido de sólidos de la tinta flexográfica con gelación por cambio de parámetro de solubilidad Hansen dado que se sabe que las poliamidas, y los grupos de amidas en general, forman amplias redes unidas por hidrógeno en presencia de otros solventes o componentes que son fuentes de protones, incluyendo alcoholes, fenoles, aminas y ácidos carboxílicos.

Las composiciones de tinta de cambio de fase curable por radiación se componen del compuesto gelificante de epoxi-poliamida curable en una cantidad de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% en peso de la tinta, más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 25% en peso de la tinta, y muy preferiblemente de aproximadamente 7% a aproximadamente 15% en peso de la tinta, aunque el valor también puede estar fuera de este rango.

Por ejemplo, donde el gelificante orgánico es curable catiónicamente (por ejemplo, donde los grupos funcionales curables incluyen epoxi, vinil éter, alilo, estireno y otros derivados de vinil benceno, o grupos oxetano), puede incluir monómeros u oligómeros curables catiónicamente adicionales en el vehículo de tinta.

Los monómeros catiónicamente curables pueden incluir, por ejemplo, epóxido cicloalifático, y preferiblemente uno o más epóxidos cicloalifáticos polifuncionales. Los grupos epoxi puede ser grupos epoxi internos o terminales tal como los descritos en WO 02/06371, incorporada aquí por referencia. También se puede usar vinil éteres multifuncionales.

5 El material diluyente reactivo se añade preferiblemente a la tinta en cantidades de, por ejemplo, 0 a aproximadamente 80% en peso, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 80% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 35 a aproximadamente 70% en peso, de la tinta.

10 Una tinta de impresión libre de compuestos orgánicos volátiles, curable por radiación, basada en cambio de fase según la presente invención, incluye un fotoiniciador cuando se desea que el proceso de curación previsto sea un medio de luz ultravioleta, de curado tanto por radicales libres como catiónico.

15 El fotoiniciador útil para la presente invención incluye, aunque sin limitación, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (LUCIRIN TPO - BASF); óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil-fosfina (IRGACURE 819 - Ciba); 2-metil-1-(4-metiltio)fenil-2-(4-morforlinil)-1-propanona (IRGACURE 907 - Ciba); 2-bencil 2-dimetilamino 1-(4-morfolinofenil) butanona-1 (IRGACURE 369 - Ciba); 2-dimetilamino-2-(4-metilbencil)-1-(4-morfolin-4-ilfenil)-butanona (IRGACURE 379 - Ciba); óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina; etil éster del ácido 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfínico; oligo(2-hidroxi-2-metil-1-(4-(1-metilvinil)fenil) propanona); 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona; bencildimetilquetal, y sus mezclas.

20 El uso de sinergistas de amina, tales como etil-4-dimetilaminobenzoato y 2-etilhexil-4-dimetilaminobenzoato, es altamente recomendado debido a su influencia en la velocidad de curado general.

25 El fotoiniciador es del rango de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25%, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10%, en peso de la tinta. Las observaciones anteriores sobre fotoiniciadores se aplican también a la primera realización, es decir, a la tinta de solvente reducido explicada anteriormente.

30

REIVINDICACIONES

1. Proceso de impresión flexográfica, caracterizado por incluir los pasos siguientes:

- 5 a) proporcionar una tinta curable por radiación adecuada para impresión flexográfica húmedo sobre húmedo, incluyendo dicha tinta una combinación de uno o más polímeros no reactivos y opcionalmente uno o más solventes no reactivos con al menos un monómero y/u oligómero reactivo, pigmentos y aditivos, por lo que dicho(s) polímero(s) es/son soluble(s) o parcialmente soluble(s) en dicho(s) monómero(s) y/u oligómero(s), donde la tinta es
- 10 un gel que se pone temporalmente en un estado líquido con viscosidad adecuada para ser usado en impresión flexográfica y que vuelve a un estado de gel después de haber sido aplicado a un sustrato, donde la tinta está libre de compuestos orgánicos volátiles y no contiene solventes, o
- 15 se basa en formación de gel o disolución temporal de gel controlando el parámetro de solubilidad Hansen del sistema de tinta por cambios muy pequeños en la cantidad del solvente con el parámetro de solubilidad Hansen correcto para ajustar el estado desde líquido a gel o viceversa, donde el polímero está presente en un rango de entre 0,1% y 10% en un medio de más de 50% de líquido de la formulación final, donde la mayor parte está compuesta por el monómero o monómeros y oligómeros no volátiles reactivos;
- 20 b) imprimir en el sustrato una primera capa de dicha tinta;
- c) poner dicha primera capa de tinta impresa en un estado de gel, teniendo dicha capa de tinta gel una resistencia suficiente para resistir los pasos de impresión posteriores;
- 25 d) imprimir posteriormente una segunda capa de tinta en un estado líquido sobre al menos parte de dicha primera capa de tinta previamente gelificada, cambiando dicha segunda capa de tinta a una capa de gel al imprimir;
- e) imprimir todas las capas de tinta secuenciales siguiendo los pasos a) a c) hasta el punto en que todos los colores están aplicados sobre el sustrato,
- 30 f) curar simultáneamente todas las capas de tinta al final del proceso usando radiación EB o UV,
- donde la tinta en el estado gelificado tiene una dureza de al menos 4 Shore 00 y a lo sumo 50 Shore 00, según el método de prueba estándar para propiedades del caucho ASTM D2240-05.
- 35 2. Proceso de impresión flexográfica según la reivindicación 1, donde un solvente está presente en la tinta antes de imprimir y parte de todo dicho solvente se evapora después de imprimir dicha primera capa de tinta dando lugar a la precipitación de dicho polímero y la formación de dicha capa de tinta gel.
- 40 3. Proceso de impresión flexográfica según la reivindicación 1, donde dicha tinta es normalmente un gel y donde dicho gel inicial es desintegrado de forma reversible por las fuerzas de cizalladura en el proceso de aplicación, para proporcionar una tinta líquida para impresión flexográfica, que se hace volver a un estado de gel al ser aplicada al sustrato a imprimir.
- 45 4. Proceso de impresión flexográfica según la reivindicación 1 o 2, donde los parámetros de solubilidad Hansen de dicha tinta se ajustan inicialmente para proporcionar una tinta líquida de una sola fase para impresión flexográfica y posteriormente son modificados en la tinta impresa para cambiar dicha capa de tinta impresa a un gel.
- 50 5. Proceso de impresión flexográfica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el paso de curado final al final del proceso se basa en radiación para curar todas las capas de tinta, seleccionándose dicha radiación de una fuente de luz ultravioleta con luz emitida en un rango de longitudes de onda incluido entre 200 nm y 400 nm y electrones producidos por un aparato de haz de electrones.
- 55 6. Proceso de impresión flexográfica según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, donde dicha dureza de gel es al menos 10 Shore 00.
7. Una tinta de impresión flexográfica basada en cambio de fase, donde la tinta es un gel que se pone temporalmente en un estado líquido con viscosidad adecuada para usarse en impresión flexográfica y que vuelve a un estado de gel después de haber sido aplicado a un sustrato, e incluye un material gelificante curable o no curable a base de polímero y un medio curable por radiación incluyendo monómeros y/u oligómeros en los que dicho material gelificante es parcialmente soluble, estando dicha tinta libre de compuestos orgánicos volátiles, y no contiene solventes, donde la tinta en el estado gelificado tiene una dureza de al menos 4 Shore 00 y a lo sumo 50 Shore 00, según ASTM D2240-05 Método de prueba estándar para propiedades del caucho.
- 60 8. Una tinta según la reivindicación 7, donde el gelificante está formado por un polímero bloque parcialmente insoluble en dicho medio curable por radiación a temperaturas de aproximadamente 15°C a aproximadamente 35°C.
- 65

9. Una tinta según la reivindicación 8, donde dicho polímero se selecciona de polivinil butiral, polímeros acrílicos y metacrílicos, poliamida, epoxipoliamida y sus mezclas para proporcionar sistemas gelificantes combinados.
- 5 10. Una tinta según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde dicho gelificante o polímero está presente en una cantidad de aproximadamente 1% a aproximadamente 30% en peso total de la tinta.
- 10 11. Una tinta según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, donde dicho medio curable contiene al menos un compuesto etilénicamente insaturado incluyendo monómeros, oligómeros o sus combinaciones en una cantidad de aproximadamente 10% a 70% en peso total de la tinta.
- 15 12. Una tinta según la reivindicación 11, donde dicha composición de medio curable incluye uno o más de acrilatos de poliéster, epoxi acrilatos, acrilatos acrílicos, y acrilatos de poliuretano, triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, n-vinil pirrolidona, n-metil pirrolidona (NMP), isobornil (met)acrilato, y acrilato de 2-fenoxietilo.

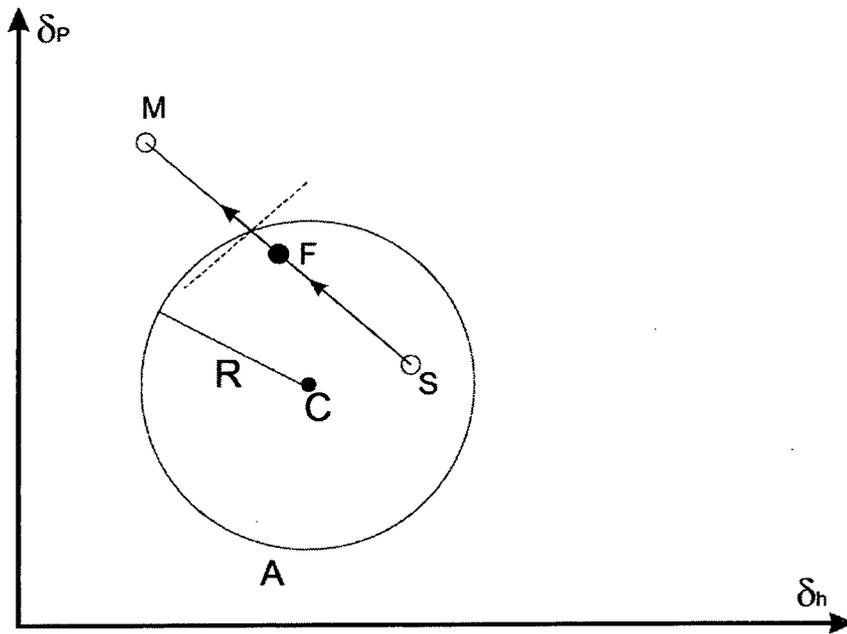


Fig. 1

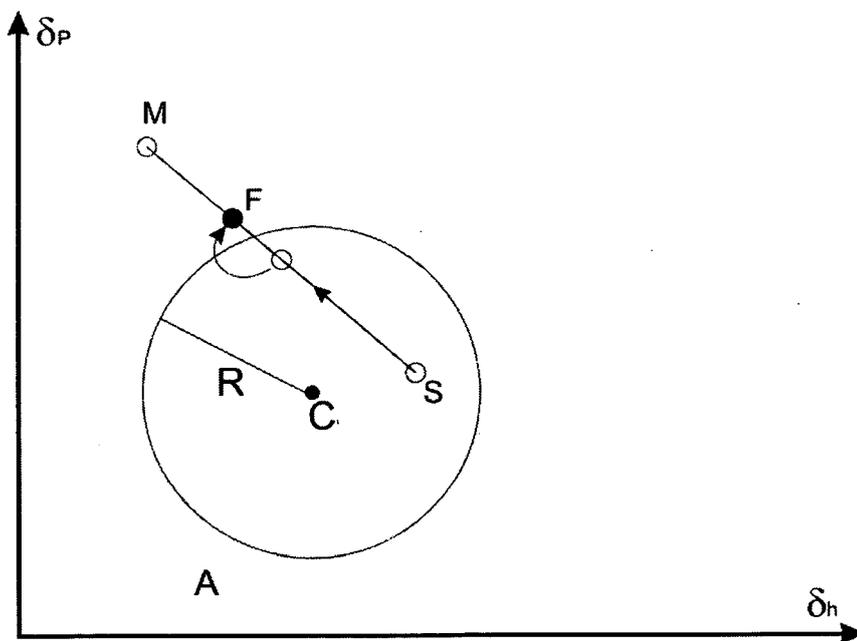


Fig. 2

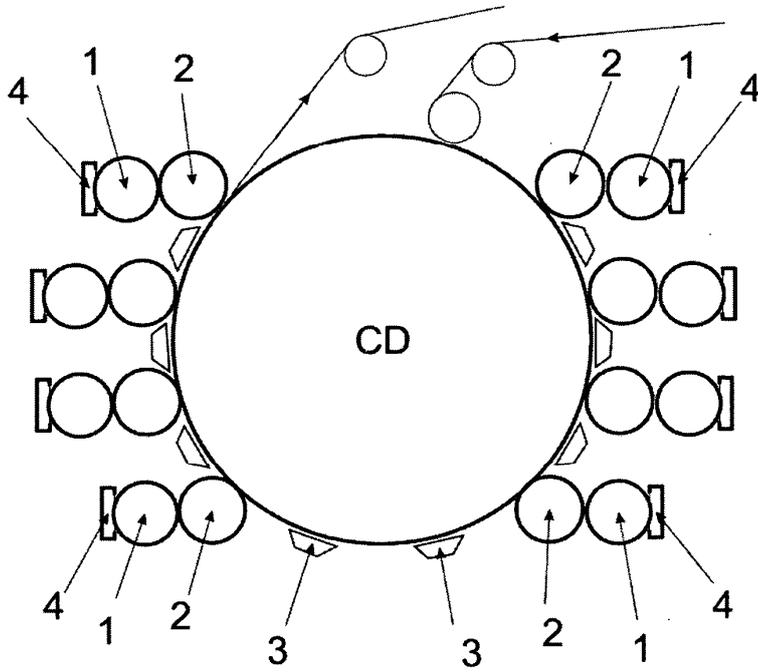


Fig. 3

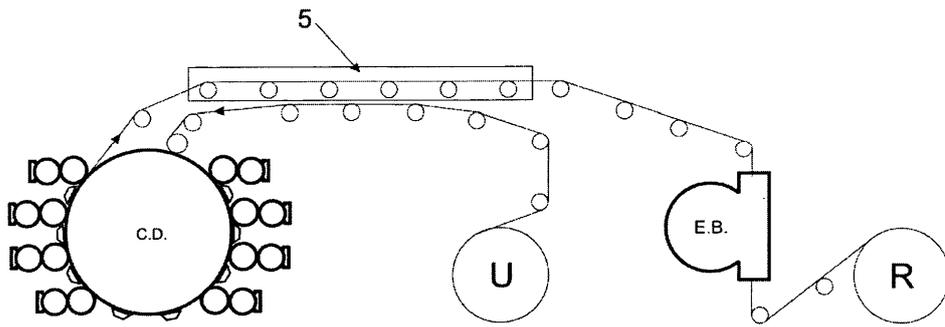


Fig. 4

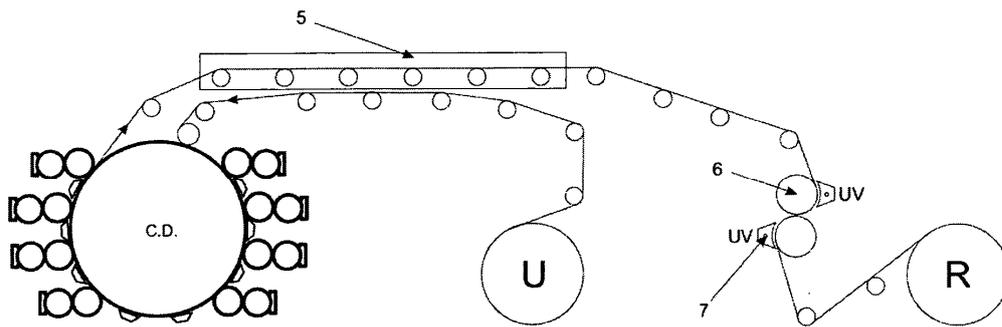


Fig. 5

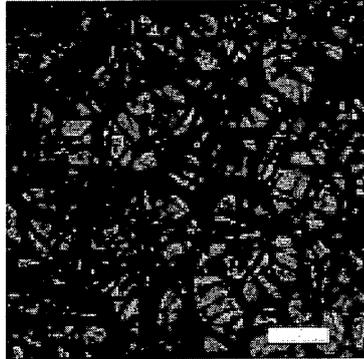


Fig. 6

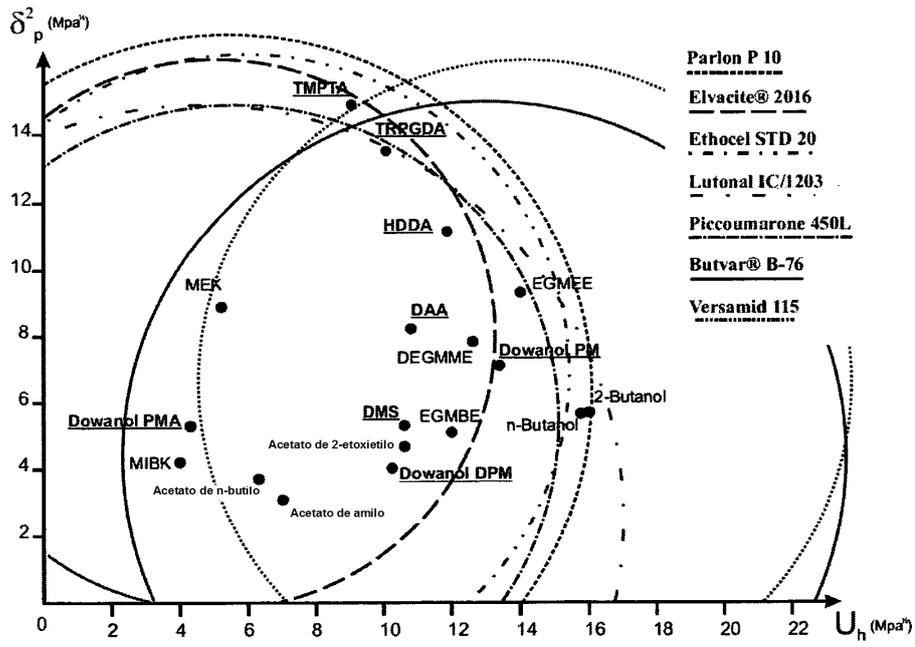


Fig. 7

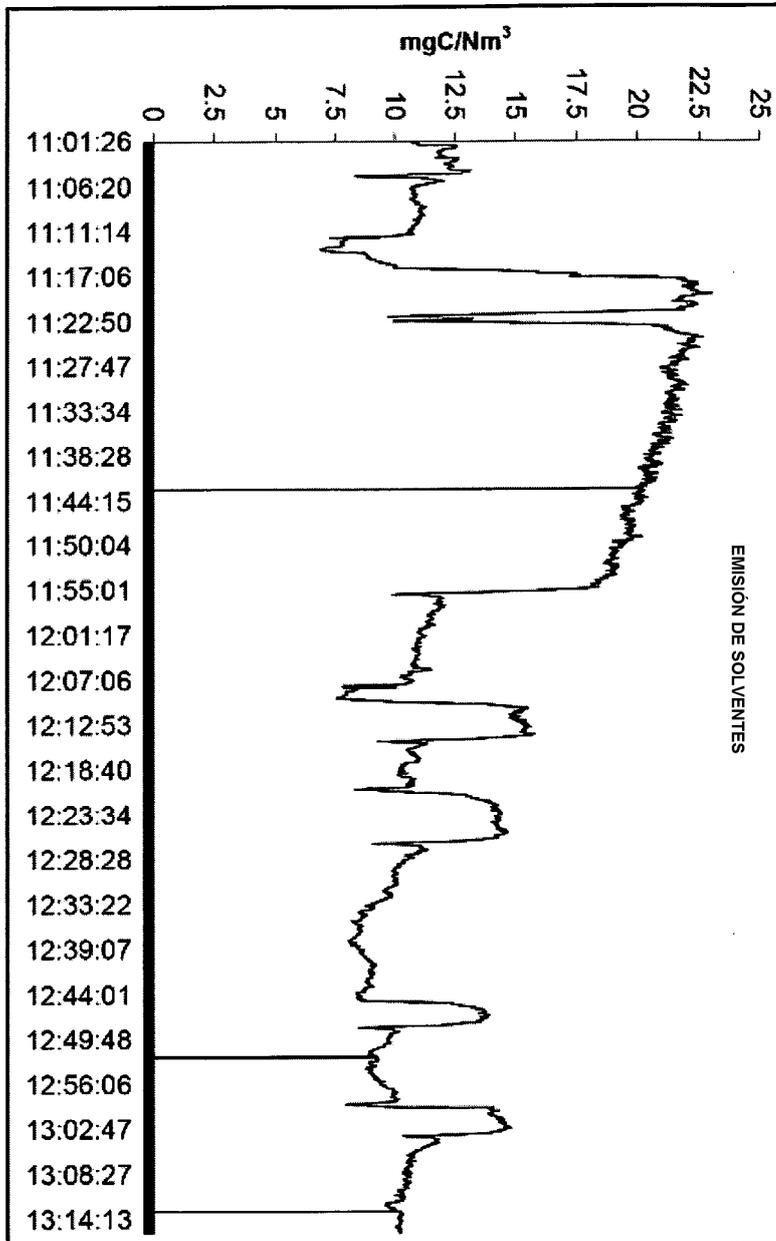


Fig. 8

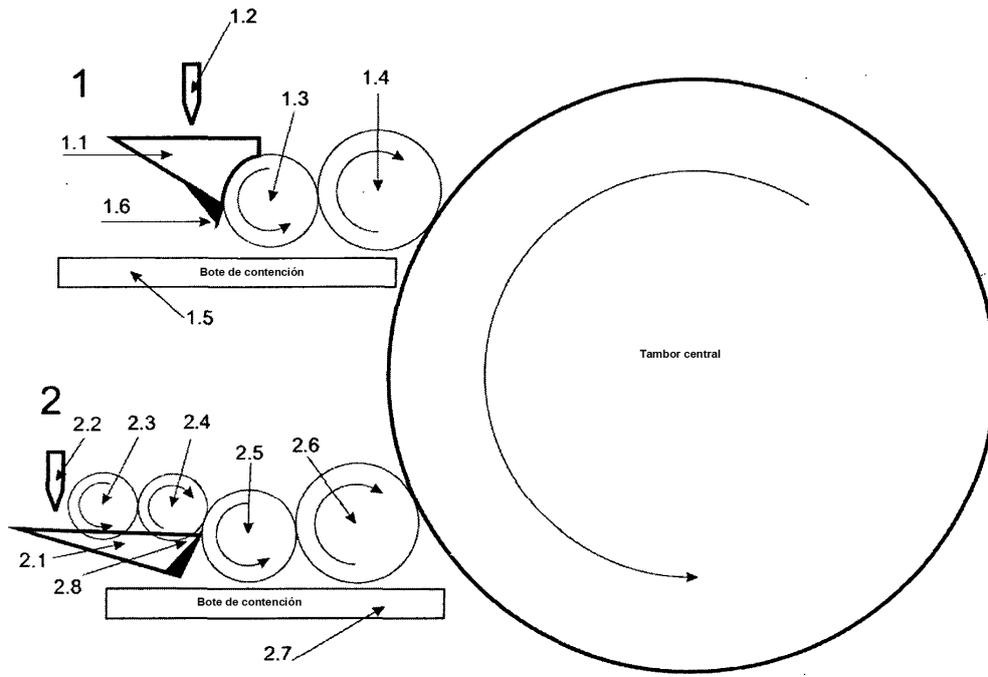


Fig. 9

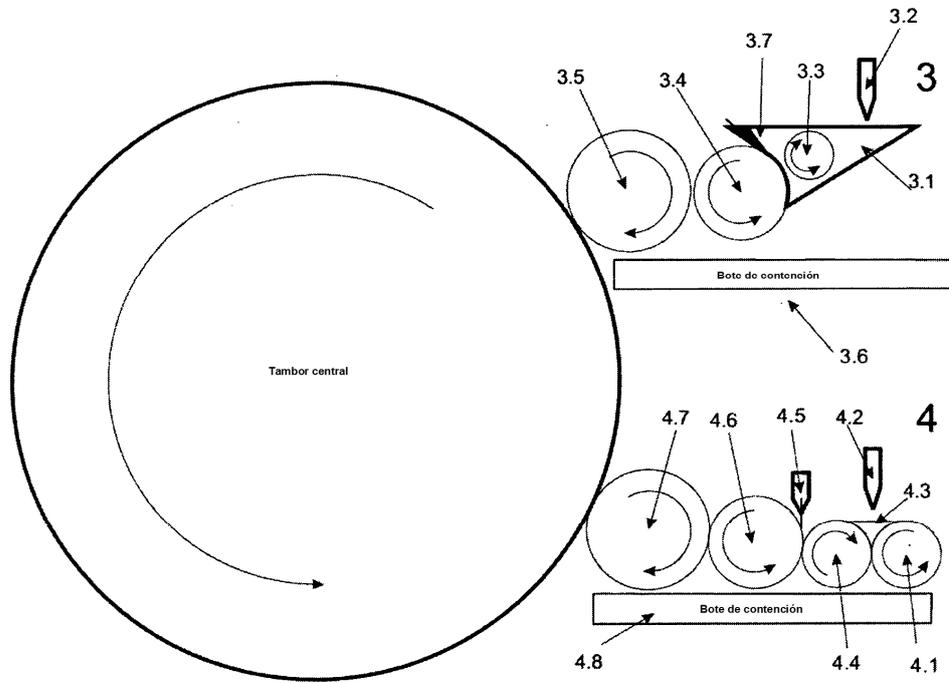


Fig. 10

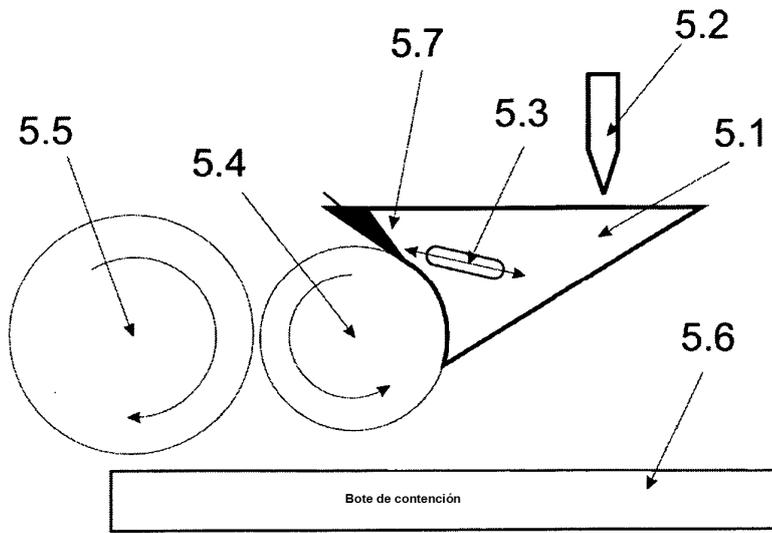


Fig. 11

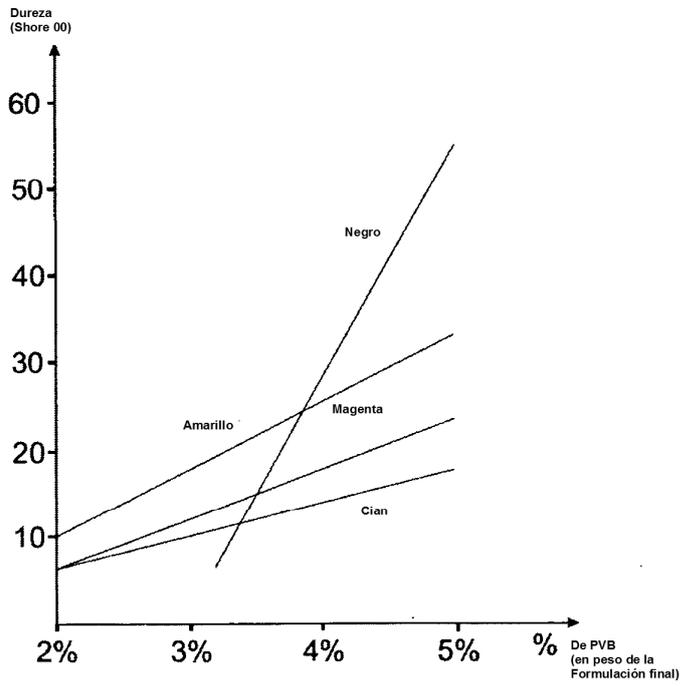


Fig. 12