

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 942**

51 Int. Cl.:

B41M 7/00 (2006.01)

C09D 11/101 (2014.01)

C09D 11/322 (2014.01)

C09D 11/36 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2013 PCT/DE2013/000468**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2014 WO14029381**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2013 E 13782936 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2888113**

54 Título: **Tinta para inyección de tinta endurecible por haz de electrones y su uso en procedimientos de impresión por inyección de tinta**

30 Prioridad:

24.08.2012 DE 102012016690

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

23.05.2018

73 Titular/es:

**MANKIEWICZ GEBR. & CO. GMBH & CO. KG
(100.0%)**

**Georg-Wilhelm-Strasse 189
21107 Hamburg, DE**

72 Inventor/es:

**DE ROSSI, UMBERTO y
BOLENDER, OLIVER**

74 Agente/Representante:

URTEAGA PINTADO, Esther

ES 2 668 942 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).

TINTA PARA INYECCIÓN DE TINTA ENDURECIBLE POR HAZ DE ELECTRONES Y SU USO EN PROCEDIMIENTOS DE IMPRESIÓN POR INYECCIÓN DE TINTA

5

DESCRIPCIÓN

10

[0001] La invención se refiere a tintas endurecibles por haz de electrones y a procedimientos para la aplicación y el endurecimiento de las tintas mediante la tecnología de inyección de tinta, así como al uso de estas tintas para la impresión de sustratos, en particular de hojas de plástico para envases de alimentos.

15

20

25

[0002] Por la tecnología de inyección de tinta se entienden procedimientos de impresión en los que se genera una imagen impresa por proyección selectiva o desviación de pequeñas gotas de tinta. Estos procedimientos se llevan usando desde hace varios años en el mercado gráfico. Se utilizan sobre todo tintas basadas en agua y en disolventes, así como tintas endurecibles por UV. Las tintas basadas en agua o disolventes se secan normalmente por evaporación del disolvente. Las tintas endurecibles por UV se secan mediante un proceso de endurecimiento iniciado por radiación UV. Para ello, las tintas endurecibles por UV se irradian con una lámpara UV poco después de la aplicación sobre un sustrato. Puesto que las tintas endurecibles por UV se endurecen independientemente de la evaporación de sus disolventes, los sustratos impresos se pueden procesar bastante antes y permiten así reducir considerablemente los tiempos de proceso o acelerar notablemente los procesos.

30

35

[0003] Otra ventaja de las tintas endurecibles por UV reside en que su manipulación es más sencilla. A diferencia de las tintas basadas en agua o en disolventes que se secan por evaporación, las tintas endurecibles por UV no se secan en el cabezal de impresión, lo que permite prescindir de la costosa limpieza del cabezal. Las tintas endurecibles por UV

también se adhieren bien a materiales muy diversos, entre otros también a plásticos. Es por ello que el uso de tintas endurecibles por UV ocupa ahora un lugar fijo en la tecnología de inyección de tinta.

5

[0004] Las formulaciones de tinta endurecibles por UV habituales se basan en acrilatos. Solo se pueden endurecer con luz UV para dar una capa de color si las formulaciones contienen fotoiniciadores. Estos fotoiniciadores son excitados por luz UV y se descomponen en radicales, los cuales desencadenan las reacciones de polimerización de los oligómeros de acrilato. Se forman principalmente radicales de estructura definida cuya reacción posterior también da lugar a polímeros definidos. Sin embargo, debe asegurarse que los fotoiniciadores no se encuentran en zonas de sombra puesto que allí, a falta de radiación UV, no se produce excitación ni se forman radicales iniciadores de cadena.

10

15

20

25

[0005] Otro inconveniente de la tecnología UV radica en que siempre quedan restos de productos de reacción sin definir, ya que, además de las reacciones principales, transcurren reacciones secundarias que dan lugar a un gran número de productos diferentes. Estos productos secundarios son de naturaleza muy diversa y, en parte, solo están presentes en cantidades pequeñas, del orden de ppm, de forma que son difíciles de identificar analíticamente.

30

35

[0006] Directamente durante la descomposición del fotoiniciador también se pueden generar productos de escisión o secundarios que migran de las capas de tinta o de color. Sin embargo, la migración de productos secundarios indefinidos no es aceptable para algunas aplicaciones, por ejemplo, en el sector de los envases de alimentos. Por si fuera poco, las proporciones de los productos secundarios mencionados pueden variar ampliamente en función de los parámetros del proceso, como la intensidad de la luz, la velocidad y el grosor de la capa.

[0007] Otro inconveniente reside en que la tinta endurecible por UV puede penetrar en los sustratos porosos, es decir, ser absorbida por el sustrato. De este modo escapa de la irradiación con luz UV, lo que conduce a una reacción incompleta de los oligómeros de acrilato. En la reacción incompleta se generan otros productos secundarios que en el caso del endurecimiento completo. En general, los productos secundarios producen olores no deseados. Cuanto menos se endurezca la capa, más intenso suele ser el olor.

[0008] Los productos secundarios no deseados normalmente no son identificables. De esta forma no pueden clasificarse según las especificaciones para el uso de tintas de impresión en el sector alimentario. Puesto que no es posible evaluar el riesgo, las tintas endurecibles por UV actualmente se usan muy raras veces para la impresión en envases de alimentos y en otros ámbitos críticos para la salud, como por ejemplo en la impresión de juguetes.

[0009] Para poder aprovechar las ventajas de las tintas endurecibles por UV se conocen fotoiniciadores que, por su estructura, presentan un menor potencial de migración. Esto se consigue preparando moléculas más grandes con una tendencia reducida a la migración por derivatización de las moléculas fotoiniciadoras, originalmente más pequeñas, con sustituyentes voluminosos. De este modo se evita la migración rápida pero no en sí la tendencia a la formación de productos secundarios no deseados. Además, la mayor masa molecular del fotoiniciador reduce su reactividad.

[0010] Esto reduce la velocidad del proceso de una manera inaceptable para muchos sectores. Por tanto, los fotoiniciadores derivatizados solo se clasifican como adecuados para el contacto indirecto con alimentos.

[0011] El objetivo de la presente invención consiste, pues,

en facilitar medios y procedimientos que permitan preparar capas de color mejoradas para la impresión de sustratos manteniendo a la vez las ventajas técnicas, en particular la preparación de capas de color inocuas para la salud con la ayuda de la tecnología de inyección de tinta que también se puedan usar, por ejemplo, para la impresión de envases de alimentos y juguetes infantiles.

[0012] El objetivo se alcanza con tintas endurecibles por electrones según la reivindicación 1 y con su uso según la reivindicación 6, así como con procedimientos de impresión según la reivindicación 7. Otras formas de realización se dan a conocer en las reivindicaciones secundarias y en la descripción.

[0013] El uso del endurecimiento por haz de electrones se conoce hasta ahora en el ámbito de la serigrafía y la impresión *offset*. Las tintas de impresión usadas en estos ámbitos, sin embargo, deben presentar propiedades completamente distintas a las tintas para inyección de tinta. Para que se puedan aplicar sobre un sustrato con los inyectores de la impresora de inyección de tinta empleada, las tintas para inyección de tinta deben presentar, entre otras cosas, una viscosidad baja y una distribución fina del tamaño de grano de las partículas de pigmento y colorante. Los tamaños de partícula de los pigmentos usados en las tintas de acuerdo con la invención se encuentran en el intervalo de 10 a 1000 nm. Con preferencia se usan tamaños de partícula de 50 a 600 nm para poder alcanzar la estabilidad y la intensidad de color deseada.

[0014] A diferencia de otras tecnologías de impresión, como la impresión *offset* o la serigrafía, en las que se usan generalmente tintas pastosas de alta viscosidad, en el caso de las tintas para inyección de tinta poco viscosas no se puede recurrir sin más a componentes de mayor peso molecular para reducir el riesgo de migración. Así, a una tinta con

una proporción mayor de componentes de alto peso molecular se han de añadir mayores cantidades de diluyente reactivo para alcanzar la viscosidad necesaria. Sin embargo, una alta proporción de diluyentes reactivos produciría durante el
5 endurecimiento UV una proporción claramente mayor de componentes capaces de migrar. En el caso del endurecimiento por haz de electrones de acuerdo con la invención, la incorporación de todos los monómeros deberá realizarse, con el fin de impedir la migración, a través del mecanismo de
10 polimerización. Esto requiere un ajuste exacto de la dosis de radiación, la reactividad y la viscosidad de la tinta para inyección de tinta de acuerdo con la invención.

[0015] Las tintas de acuerdo con la invención presentan una proporción elevada de diluyentes reactivos y una proporción
15 reducida de prepolímeros u oligómeros. Asimismo, carecen de fotoiniciadores. Por el término diluyente reactivo se entienden en lo sucesivo diluyentes y disolventes que durante la formación de películas o el endurecimiento pasan a formar parte del aglutinante por reacción química. Los
20 diluyentes reactivos de acuerdo con la invención son diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de isobornilo, acrilato de isodecilo, etilacrilato de etileno EEA, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de
25 triciclododecanodimetanol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado y triacrilato de trimetilolpropano propoxilado. De acuerdo con la invención se prefieren especialmente diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de 1,6-
30 hexanodiol, diacrilato de triciclododecanodimetanol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado y triacrilato de trimetilolpropano propoxilado. De acuerdo con la invención, las tintas contienen asimismo al menos dos disolventes. Para mantener los grosores de capa necesarios de la capa de tinta endurecida por debajo de 30 μm , a la presión de envasado
35 incluso por debajo de 10 μm , las tintas de acuerdo con la invención pueden contener diluyentes reactivos en

5 disolventes adecuados. Las tintas de acuerdo con la invención presentan entonces entre 5 y 25 % en peso de diluyente reactivo y adicionalmente entre 25 y 84 % en peso, preferentemente entre 40 y 70 % en peso, con especial preferencia entre 50 y 60 % en peso, de una mezcla de disolventes. A diferencia del endurecimiento por radiación UV, el endurecimiento de las capas de tinta por radiación de electrones no produce calor o radiación infrarroja que se pudiera aprovechar para la evaporación o eliminación de los disolventes. Sin embargo, la eliminación de los disolventes usados en las tintas debe ser posible en un plazo aceptable y, por consiguiente, en una longitud de línea aceptable en el caso de impresiones en línea de los procesos de producción. Los disolventes usados también deben ser compatibles con los demás componentes de las tintas, en especial con las dispersiones de pigmentos. Por tanto, los disolventes adecuados de acuerdo con la invención presentan propiedades que se pueden especificar mediante los valores de sus índices de evaporación VD, sus puntos de ebullición y sus constantes dieléctricas o permitividades relativas ϵ_r . Los disolventes adecuados poseen un índice de evaporación comprendido en el intervalo de 3 a 5000, preferentemente de 3 a 500, con especial preferencia de 3 a 50. El índice de evaporación VD es la relación entre el tiempo de evaporación de la sustancia líquida o del preparado líquido y el tiempo de evaporación del líquido comparativo, éter dietílico, a temperatura ambiente y presión normal. El tiempo de evaporación es el tiempo que necesita el líquido para evaporarse por debajo de su punto de ebullición.

30 [0016] Asimismo, los disolventes usados de acuerdo con la invención poseen un punto de ebullición comprendido en el intervalo de 50 a 300 °C, preferentemente de 75 a 200 °C, con especial preferencia de 80 a 100 °C. Además, presentan constantes dieléctricas ϵ_r comprendidas en el intervalo de 5 a 20, preferentemente de 5 a 15, con especial preferencia de 5 a 13.

[0017] El tiempo de inyector abierto de la tinta de acuerdo con la invención es superior a 1 minuto, preferentemente superior a 15 minutos. El tiempo de inyector abierto es el intervalo de tiempo en el que la tinta conserva su viscosidad correspondiente a la especificación del cabezal de impresión cuando el cabezal de impresión está inactivo. Cuando el cabezal de impresión está inactivo, la evaporación de los disolventes puede provocar un aumento de la viscosidad, de forma que la tinta ya no se puede expulsar inmediatamente cuando el cabezal de impresión vuelve a estar activo. De acuerdo con la invención, se combinan al menos dos disolventes con índices de evaporación diferentes, siendo uno de los dos valores 2 a 10 veces mayor que el otro. Los dos disolventes se usan en una relación cuantitativa de 0,25:1 a 1:2,5. De acuerdo con la invención se usan metilisobutilcetona, ciclohexanona, éter monometílico de propilenglicol, éter monoetílico de propilenglicol, éter mono-n-butílico de propilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter mono-n-butílico de etilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter dimetílico de dipropilenglicol, éter mono-n-butílico de dipropilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter mono-n-butílico de dietilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol, acetato de butoxietilo, acetato de metoxipropilo, acetato de etilglicol, acetato de butildiglicol, acetato de etildiglicol, metileteracetato de dipropilenglicol, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de iso-propilo, acetato de n-butilo, lactato de metilo, lactato de etilo y diacetato de etilenglicol. Las tintas de acuerdo con la invención contienen asimismo entre 10 y 40 % en peso, preferentemente entre 25 y 35 % en peso, con especial preferencia entre 20 y 30 % en peso, respecto al peso total de la tinta, de oligómeros o prepolímeros. Los oligómeros de acuerdo con la invención son acrilatos de uretano alifáticos y aromáticos, polieteracrilatos y epoxiacrilatos, siendo los

acrilatos mono- o polifuncionales, por ejemplo, di-, tri- hasta hexa- y decafuncionales. De acuerdo con la invención se prefieren los acrilatos de uretano alifáticos y aromáticos.

5

[0018] Las tintas de acuerdo con la invención contienen entre 1 y 15 % en peso de pigmentos, respecto al peso total de la tinta. Los pigmentos adecuados son, por ejemplo, los pigmentos amarillos PY 213, PY 151, PY 93, PY 83, los pigmentos rojos PR 122, PR 168, PR 254, PR 179, el pigmento rojo PR 166, el pigmento rojo PR 48:2, el pigmento violeta 19, el pigmento azul 15:1, el pigmento azul 15:3, el pigmento azul 15:4, el pigmento verde 7, el pigmento verde 36, el pigmento negro 7 o el pigmento blanco 6. Los tamaños de partícula de los pigmentos usados se encuentran en el intervalo de 10 a 1000 nm. De acuerdo con la invención, se usan con preferencia los pigmentos con tamaños de partícula de 50 a 600 nm para poder alcanzar la estabilidad y la intensidad de color deseada.

10

15

20

25

[0019] Para ajustar las propiedades se pueden añadir a las tintas aditivos adicionales como, por ejemplo, aditivos de dispersión, humectantes, inhibidores de la polimerización, antiespumantes y absorbentes de UV. Al contrario que en las tintas endurecibles por UV habituales, en las tintas de acuerdo con la invención también se pueden usar absorbentes de UV para mejorar la estabilidad de la película endurecida a la luz. Las tintas de acuerdo con la invención pueden contener hasta un 5 % en peso de aditivos respecto al peso total de la formulación.

30

35

[0020] Puesto que las tintas de acuerdo con la invención no presentan fotoiniciadores, se pueden usar, en particular, para la impresión de sustratos y materiales usados en ámbitos críticos para la salud. La impresión de envases de alimentos y juguetes infantiles son ejemplos. Las tintas de acuerdo con la invención se pueden usar, en particular, en

procedimientos de impresión por inyección de tinta para imprimir en plásticos y hojas de plástico, como por ejemplo para imprimir en polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(cloruro de vinilo) (PVC), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o poli(tereftalato de etileno) (PET).

[0021] El objetivo antes mencionado se alcanza, asimismo, con un procedimiento para la preparación de capas de color sobre sustratos o superficies de sustratos que presenta los siguientes pasos. En un paso a) se aplican en primer lugar una o varias tintas de acuerdo con la invención sobre la superficie del sustrato mediante la tecnología de inyección de tinta. En un paso b) las tintas aplicadas se exponen a continuación a una radiación de electrones y se endurecen.

[0022] Gracias a la radiación de electrones usada de acuerdo con la invención para el endurecimiento de las tintas para inyección de tinta se puede prescindir por completo del uso de fotoiniciadores. La radiación es generada por una fuente de electrones que proyecta electrones con una intensidad determinada sobre la capa que se ha de endurecer. Los parámetros tales como la densidad de electrones y la velocidad de los electrones, que determinan la profundidad de penetración en el sustrato, se pueden adaptar al proceso deseado.

[0023] Los electrones son más ricos en energía que la luz UV, por lo que son capaces de escindir directamente los enlaces de acrilato en las tintas de acuerdo con la invención. El endurecimiento se efectúa exclusivamente a través de la excitación y la reacción de los enlaces de acrilato. Puesto que los productos de reacción de los acrilatos son definidos, no se forman productos secundarios no deseados capaces de migrar durante el endurecimiento por haz de electrones. La cinética de reacción de los procesos de endurecimiento de acuerdo con la invención difiere

claramente de la cinética de los sistemas endurecibles por UV, ya que la escisión de los fotoiniciadores genera otros radicales que el endurecimiento por haz de electrones usado de acuerdo con la invención.

5

[0024] Otra ventaja del endurecimiento por haz de electrones reside en que la radiación puede penetrar unos micrómetros en el sustrato. Es decir que también se puede endurecer por completo la tinta absorbida por el sustrato.

10

[0025] La radiación penetra unos micrómetros en la superficie del sustrato irradiado dependiendo de la dosis, el parámetro más importante en el endurecimiento por haz de electrones. Los valores de dosis habituales se encuentran entre 10 y 200 kGy, preferentemente entre 50 y 100 kGy. Los valores se expresan aquí en gray (Gy). Esta magnitud indica la dosis de energía producida por radiación ionizante y describe la energía absorbida por masa. Es el cociente entre la energía absorbida en julios y la masa del cuerpo en kg: 1 Gy = 1 J/kg.

15

20

[0026] La profundidad de penetración depende del sustrato y/o del recubrimiento. Puede ascender a hasta 100 µm. A diferencia del endurecimiento por UV, en el que el recubrimiento sobre bases o sustratos porosos escapa, por absorción, del efecto de la luz necesario para el endurecimiento, los centros reactivos situados en la superficie del sustrato pueden formar igualmente radicales y endurecer la capa de barniz mediante la radiación de electrones usada de acuerdo con la invención.

25

30

[0027] Así pues, el procedimiento de impresión de acuerdo con la invención no solo es adecuado para la impresión de sustratos con superficies no porosas, como por ejemplo plástico, vidrio, metal o cerámica, sino también para la impresión de sustratos o superficies porosas y/o de alveolos abiertos. Se obtienen capas de color de la misma calidad sin

35

tener que modificar las tintas. Los materiales o sustratos porosos y/o de alveolos abiertos adecuados son, por ejemplo, espumas de alveolos abiertos, cerámicas y vidrios de poros abiertos, madera, papeles pintados y no pintados como papel de periódico o papel de oficina. Los materiales o sustratos no porosos adecuados son, por ejemplo, las hojas antes mencionadas compuestas por plásticos tales como polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o poli(tereftalato de etileno) (PET).

[0028] Por la gran profundidad de penetración de la radiación de electrones el endurecimiento de la capa de tinta tampoco se ve obstaculizado por la generación de sombras sobre la superficie. Por tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención también es adecuado para la impresión de superficies estructuradas como, por ejemplo, superficies granulares o en relieve, o para la impresión de superficies en tres dimensiones como, por ejemplo, superficies onduladas.

[0029] De acuerdo con la invención, las tintas se pueden aplicar mediante el procedimiento de pasadas múltiples o de una única pasada. En el procedimiento de pasadas múltiples, la unidad de impresión pasa varias veces por cada línea que se ha de imprimir, creándose un patrón o una imagen en varios pasos. La ventaja de esta técnica es la alta calidad de la imagen, el inconveniente, la baja velocidad. En los procesos industriales se prefiere usar el procedimiento de una única pasada, en el que la unidad de impresión solo pasa una vez por cada línea que se ha de imprimir. De este modo se pueden alcanzar altas velocidades de impresión, de más de 100 m/min.

[0030] La cinética de la reacción de endurecimiento de la tinta se puede adaptar al procedimiento seleccionando diluyentes reactivos y disolventes adecuados. Hay que tener

en cuenta que en el procedimiento de una única pasada la superficie solo se irradia una vez y que, después, la capa de impresión debe haber adquirido su estado final.

5 [0031] En los procedimientos de impresión de endurecimiento por UV habituales, el endurecimiento de la capa de tinta aplicada debe haber concluido como tarde 5 a 10 segundos después de su aplicación para impedir o minimizar el corrimiento de la tinta. En el caso de los sustratos porosos
10 o absorbentes el endurecimiento debe ser bastante más rápido que en el caso de los sustratos no porosos para evitar la penetración de las tintas. Sin embargo, gracias a la gran profundidad de penetración de la radiación de electrones usada de acuerdo con la invención, las tintas también se
15 pueden endurecer en capas más profundas del sustrato, de forma que se pueden obtener resultados satisfactorios aun cuando el endurecimiento se retrasa, por ejemplo, 15 segundos debido a la generación de sombras sobre las superficies estructuradas o la penetración de la tinta en los sustratos absorbentes.

20 [0032] El endurecimiento de acuerdo con la invención se puede efectuar a velocidades de hasta 100 m por minuto, lo que significa que se abarcan las velocidades de impresión habituales de las impresoras de inyección de tinta
25 comerciales. El procedimiento de acuerdo con la invención también es adecuado para el uso en línea en los procesos de producción. Especialmente el procedimiento de una única pasada permite realizar las velocidades de impresión, de hasta 100 m/min, requeridas para el uso en línea.

30 [0033] En una forma de realización preferida del procedimiento de impresión de acuerdo con la invención, el sustrato que se ha de imprimir se alimenta en la unidad de impresión por medio de un sistema de transporte como, por
35 ejemplo, una cinta transportadora, un carro o un sistema de bobina a bobina. Las tintas de acuerdo con la invención se

aplican en la unidad de impresión mediante el procedimiento de inyección de tinta. Una vez aplicadas las tintas para inyección de tinta, el sustrato es guiado mediante el sistema de transporte a una fuente de radiación y las tintas aplicadas se endurecen por acción de la radiación de electrones. El tramo que recorre el sustrato entre la unidad de impresión y la fuente de radiación sirve como zona de aireación en la que se evaporan los disolventes contenidos en las tintas. A partir de la longitud del tramo y la velocidad de avance se calcula el periodo de tiempo disponible para la evaporación de los disolventes usados. Los procedimientos de impresión de acuerdo con la invención se realizan a velocidades de avance de 1 a más de 100 m/min, preferentemente de 20 a 100 m/min. La distancia entre la unidad de impresión y la fuente de radiación, que corresponde al tramo que recorre el sustrato entre la aplicación y el endurecimiento de las tintas, se encuentra entre menos de 0,01 y 2 m, preferentemente entre 0,01 y 1 m. Se obtiene así un tiempo de aireación de 0,001 a 10 s, preferentemente de 0,01 a 5 s.

[0034] En otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el paso a) de aplicación de las tintas viene precedido por un paso en el que el sustrato se imprime primero con al menos una tinta blanca de acuerdo con la invención mediante una primera unidad de impresión. Solo después de la aplicación de la(s) tinta(s) blanca(s) se aplican, mediante el procedimiento húmedo en húmedo, es decir sin endurecer la primera capa de tinta blanca, tintas adicionales que darán lugar a la imagen o el patrón propiamente dicho. A continuación, se endurecen todas las tintas aplicadas.

[0035] El tramo que recorre el sustrato entre las dos unidades de impresión sirve igualmente de zona de aireación en la que se evaporan los disolventes de las tintas blancas aplicadas en primer lugar. La distancia entre la primera y

la segunda unidad de impresión se encuentra en el intervalo de menos de 0,01 a 2 m, preferentemente de 0,01 a 1 m. Se obtiene así un tiempo de aireación de 0,001 a 10 s, preferentemente de 0,01 a 5 s.

5

[0036] En los procedimientos de acuerdo con la invención se pueden usar como unidades de impresión los cabezales de impresión que se usan habitualmente en la impresión por inyección de tinta industrial. Los parámetros típicos, por ejemplo, la viscosidad de las tintas, la velocidad de las gotas, la temperatura del cabezal de impresión, la tensión de control y la amplitud del impulso de mando pueden diferir dependiendo de la especificación del cabezal de impresión. Los cabezales de impresión adecuados para el uso en el procedimiento de acuerdo con la invención presentan un tamaño de gota comprendido en el intervalo de 4 a 80 μm , una frecuencia de goteo comprendida en el intervalo de 20 a 40kHz y un tiempo de inyector abierto superior a 1 minuto, preferentemente superior a 15 minutos.

20

Ejemplos

Tinta

[0037]

25

Sustancia	Cantidad en partes en peso
Pigmento	4
Diluyente reactivo	24
Oligómeros	20,5
Mezcla de disolventes	50
Inhibidor de la polimerización	0,2
Humectante	0,1
Aditivo de dispersión polimérico	1,2

30

35

Procedimiento de impresión

[0038] Las tintas de acuerdo con la invención se imprimieron en una instalación piloto con una unidad de impresión por inyección de tinta de 4 colores y de una única pasada. Se imprimió sin blanco y con blanco. El endurecimiento se realizó en una instalación separada. El endurecimiento se produjo entre 2 y 5 segundos después de la impresión, dependiendo de la velocidad de impresión.

Sustrato: papel blanco natural
 hoja de policarbonato
 hoja de polipropileno, 50
 micrómetros
 Velocidad de impresión: 60 m/min
 Contenido residual de oxígeno: 5 - 15 ppm
 Dosis de radiación: 50 keV

[0039] Sobre los patrones se imprimió un motivo de ensayo en 4 colores y a continuación se endurecieron. Las muestras obtenidas mostraron sobre todos los medios una adherencia excelente, superficies duras y eran inodoros.

Comparación de las emisiones de los sustratos recubiertos

[0040] La emisión de los sustratos recubiertos endurecidos por radiación UV (muestra 1) y por radiación de electrones (muestra 2) se determina mediante un análisis selectivo de compuestos orgánicos volátiles y termoextracción de compuestos moderadamente o poco volátiles y una termodesorción CG/EM siguiente. Para ello, los componentes volátiles de la muestra (con peso aproximado de 0,2 g) se extrajeron durante 20 minutos a 100 °C y los componentes volátiles se enriquecieron en un tubo relleno de material de adsorción. A continuación, el tubo de adsorción se desorbió y los analitos se separaron por cromatografía de gases y se identificaron por espectrometría de masas.

ES 2 668 942 T3

[0041] Los siguientes compuestos se identificaron por comparación con librerías de espectros y se cuantificaron como equivalentes de d-tolueno (d-TE):

5		Muestra 1	Muestra 2
	Componente de reacción	Emisión en mg por kg de sustrato	Emisión en mg por kg de sustrato
	Acrilato de isobornilo	14	0
10	Diacrilato de dipropilendiglicol	15	0
	Diacrilato de triciclodecánodimetanol	5	0

15

20

25

30

35

REIVINDICACIONES

1. Tinta para inyección de tinta endurecible por haz de electrones que contiene
- 5 - entre 10 y 40 % en peso de oligómeros seleccionados del grupo que contiene acrilatos de uretano alifáticos y aromáticos, polieteracrilatos y epoxiacrilatos, siendo los acrilatos mono- o polifuncionales,
- 10 - entre 5 y 25 % en peso de diluyentes reactivos seleccionados del grupo que contiene diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de isobornilo y acrilato de isodecilo, etilacrilato de etileno, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de
- 15 de triciclododecanodimetanol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado y triacrilato de trimetilolpropano propoxilado,
- entre 25 y 84 % en peso de una mezcla de disolventes de al menos dos disolventes seleccionados del grupo que contiene
- 20 metilisobutilcetona, ciclohexanona, éter monometílico de propilenglicol, éter monoetílico de propilenglicol, éter mono-n-butílico de propilenglicol, éter monometílico de etilenglicol,
- 25 éter monoetílico de etilenglicol, éter mono-n-butílico de etilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter dimetílico de dipropilenglicol, éter mono-n-butílico de dipropilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter mono-n-butílico de
- 30 dietilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol, acetato de butoxietilo, acetato de metoxipropilo, acetato de etilglicol, acetato de butildiglicol, acetato de etildiglicol, metileteracetato de dipropilenglicol, acetato de
- 35 etilo, acetato de n-propilo, acetato de iso-

- propilo, acetato de n-butilo, lactato de metilo, lactato de etilo y diacetato de etilenglicol, presentando los disolventes puntos de ebullición de 50 a 300 °C, constantes dieléctricas de 5 a 20 e índices de evaporación de 3 a 5000 y difiriendo los índices de evaporación de al menos dos de los disolventes en un factor de 2 a 10, y
- 5 - entre 1 y 15 % en peso de pigmentos, respecto al peso total de la tinta,
- 10 en la que la tinta está exenta de fotoiniciadores.
2. Tinta para inyección de tinta según la reivindicación 1, caracterizada porque la tinta presenta los dos disolventes en una relación cuantitativa de 0,25:1 a 1:2,5.
- 15
3. Tinta para inyección de tinta según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque los oligómeros se seleccionan del grupo que contiene acrilatos de uretano alifáticos y aromáticos, siendo los acrilatos mono- o polifuncionales.
- 20
4. Tinta para inyección de tinta según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque los diluyentes reactivos se seleccionan del grupo que contiene diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de triciclododecanodimetanol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado y triacrilato de trimetilolpropano propoxilado.
- 25
5. Tinta para inyección de tinta según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque los pigmentos presentan tamaños de partícula comprendidos en el intervalo de 10 a 1000 nm, preferentemente en el intervalo de 50 a 600 nm.
- 30
6. Uso de la tinta según una de las reivindicaciones 1 a
- 35

5 para la impresión de envases de alimentos y juguetes infantiles.

- 5 7. Procedimiento para la preparación de capas de color sobre superficies de sustratos, caracterizado porque
- a) una o más tintas para inyección de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 5 se aplican sobre la superficie del sustrato mediante la tecnología de inyección de tinta y
- 10 b) la tinta o las tintas aplicadas se exponen a una dosis de radiación de electrones comprendida en el intervalo de 10 a 200 kGy, ascendiendo el tiempo transcurrido entre la aplicación de las tintas en el paso a) y el endurecimiento de las tintas en el paso b) a entre 0,001 y 10 segundos.
- 15 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque las tintas se aplican mediante el procedimiento de una única pasada o el procedimiento de pasadas múltiples.
- 20 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque los sustratos usados presentan superficies estructuradas en tres dimensiones.
- 25 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque los sustratos usados son materiales porosos, de alveolos abiertos o absorbentes.
- 30 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque el tiempo transcurrido entre la aplicación de las tintas en el paso a) y el endurecimiento de las tintas en el paso b) asciende a entre 0,01 y 5 segundos.
- 35 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado porque antes de la aplicación de las

tintas en el paso a) se aplica una primera capa que comprende al menos una tinta blanca.

13. Procedimiento según la reivindicación 12,
5 caracterizado porque el tiempo transcurrido entre la aplicación de las tintas blancas y la aplicación de las tintas en el paso a) asciende a entre 0,001 y 10 segundos.

10

15

20

25

30

35