

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 933**

51 Int. Cl.:

B41M 1/30	(2006.01) <i>B41M 5/00</i>	(2006.01)
B41M 7/00	(2006.01) <i>C08J 7/12</i>	(2006.01)
B41F 23/00	(2006.01) <i>B05D 3/06</i>	(2006.01)
B41M 1/06	(2006.01)	
C09D 11/101	(2014.01)	
B05D 3/14	(2006.01)	
B41F 17/00	(2006.01)	
C08J 5/18	(2006.01)	
C08J 7/04	(2010.01)	
C09D 11/10	(2014.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2018 PCT/JP2018/007606**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2018 WO18163941**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2018 E 18763805 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2024 EP 3594006**

54 Título: **Procedimiento para preparar un material impreso**

30 Prioridad:

07.03.2017 JP 2017042421
22.12.2017 JP 2017245835

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.10.2024

73 Titular/es:

TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome Chuo-ku
Tokyo 103-8666, JP

72 Inventor/es:

SADAKUNI, HIRONOBU;
OHKURA, MASATOSHI y
INOUE, TAKEJIRO

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 980 933 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

Procedimiento para preparar un material impreso

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para producir un material impreso imprimiendo tinta sobre una película.

10 **Antecedentes de la técnica**

En los últimos años, el uso de tinta de impresión curable por rayos de energía activa que puede curarse instantáneamente mediante irradiación con un rayo de energía activa tal como luz UV se usa cada vez más en muchos campos debido a sus ventajas en cuanto a equipo, seguridad, medio ambiente y alta productividad.

15 Adicionalmente, se usan grandes cantidades de disolventes de petróleo como disoluciones de limpieza para tinta usada en procedimientos de impresión, de modo que el documento de patente 1 da a conocer tinta curable por rayos de energía activa para impresión offset que puede limpiarse con una disolución de limpieza compuesta principalmente por agua que no contiene disolvente volátil.

20 Dado que la tinta de impresión curable por rayos de energía activa se cura a temperatura normal en un corto periodo de tiempo, se considera un material óptimo para formar una película sobre un sustrato de plástico que tiene mala resistencia al calor. Sin embargo, la impresión de tinta de impresión curable por rayos de energía activa sobre una película puede provocar deficiencia de adhesividad entre la tinta y la película. Por tanto, la tinta de impresión curable por rayos de energía activa que tiene una adhesividad marcada a la película está en desarrollo (documento de patente 2).

El documento de patente 3 da a conocer una composición de imprimación que comprende un compuesto que contiene un grupo isocianato como componente A, un monómero polimerizable por radicales que contiene al menos b1 o b3 a continuación como componente B, y un iniciador de fotopolimerización como componente C, en el que el contenido total de b1 y b2 es del 50 al 90 % en masa en relación con la masa de contenido total de sólidos de la composición de imprimación, y el contenido total de b1 y b3 es del 5 al 90 % en masa en relación con la masa de contenido total de sólidos de la composición de imprimación, b1: un monómero polifuncional polimerizable por radicales que tiene un valor de log P no mayor de 2,0, b2: un monómero polifuncional polimerizable por radicales que tiene un valor de log P mayor de 2,0, y b3: un monómero monofuncional polimerizable por radicales que tiene un valor de log P no mayor de 2,0.

Una película de poliéster laminada y su método de producción se da a conocer en el documento de patente 4. En la película de poliéster laminada, se forma una película laminada que contiene una resina acrílica como componente principal y grupos funcionales que tienen átomos de nitrógeno al menos en un lado de una película de poliéster. El valor de N/C de la superficie de la película laminada medido mediante un método de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es de 0,01-0,1. La película de poliéster laminada puede producirse aplicando un procesamiento de descarga a la película laminada formada al menos sobre un lado de la película de poliéster en una atmósfera de nitrógeno. El documento de patente 5 tiene como objetivo evitar la degradación del rendimiento de impresión cuando se proporciona un rendimiento antiestático, empleando una tinta de curado por rayos ultravioleta que contiene una cantidad específica de éster de ácido graso de glicerol.

Lista de bibliografía**Bibliografía de patentes**

50 Documento de patente 1: JP 2008-143993 A (Reivindicaciones)

Documento de patente 2: JP 2015-168730 A (Antecedentes de la técnica)

55 Documento de patente 3: EP 3 002 321 A1

Documento de patente 4: JP 2003 246023 A

60 Documento de patente 5: JP S63 145076 A

Sumario de la invención**Problema técnico**

65 Sin embargo, se encontró que la adhesividad entre la tinta y la película es insuficiente incluso cuando se realiza la impresión sobre una película usando la tinta de impresión curable por rayos de energía activa que tiene

adhesividad mejorada. También se encontró que el uso de una película con una tensión superficial baja disminuye la transferibilidad de tinta desde un rodillo de impresión hasta una película, ya que la tinta no puede adherirse completamente a la película.

- 5 Por tanto, el objeto de la invención es proporcionar un método para producir un material impreso que suprime la disminución de la transferibilidad y mejora la adhesividad entre la tinta y una película cuando se imprime tinta de impresión curable por rayos de energía activa, que se usa para tener adhesividad insuficiente, sobre la película.

Solución al problema

10

El método para producir un material impreso de la presente invención es un método para producir un material impreso imprimiendo tinta sobre una película, que usa una película que tiene una concentración de elemento nitrógeno del 0,5 al 10,0 % en átomos en la superficie de la película, e incluye irradiar un rayo de energía activa después de la impresión, en el que la película se prepara mezclando un compuesto de éster de amina en una película, y se ha tratado mediante efecto corona en una atmósfera de aire, y en el que la tinta comprende una resina que tiene un grupo ácido.

15

Las realizaciones preferidas de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes 2 a 9.

Efectos ventajosos de la invención

20

Según el método para producir un material impreso de la presente invención, la transferibilidad de tinta es buena en la impresión de tinta sobre una película, y la adhesividad entre tinta y una película se mejora en la producción de un material impreso irradiando con un rayo de energía activa.

25

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama esquemático que representa esquemáticamente una realización de la máquina de impresión de la presente invención.

30

Descripción de las realizaciones

La presente invención se describe específicamente a continuación.

35

En la presente invención, una película está compuesta por un artículo moldeado elaborado moldeando una resina sintética para dar una película fina, y generalmente se refiere a aquellos en forma de una única capa y múltiples capas.

40

El método para producir un material impreso de la presente invención incluye inevitablemente las siguientes etapas. En primer lugar, se aplica tinta a una película específica, obteniendo así un material impreso que tiene una película de tinta. La tinta aplicada sobre una película (material impreso) se irradia con un rayo de energía activa.

45

La presente invención usa una película que tiene una concentración de elemento nitrógeno del 0,5 al 10,0 % en átomos en la superficie de la película. Los medios para hacer que la concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película esté dentro del intervalo descrito anteriormente se describen a continuación. Independientemente del método para producir una película, la presente invención usa la película que tiene una concentración de elemento nitrógeno del 0,5 al 10,0 % en átomos en la superficie de la película.

50

La superficie de la película en el presente documento significa la región que es detectable usando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. En la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, la superficie de la muestra se irradia con un rayo X suave en un vacío ultraalto, y los fotoelectrones liberados de la superficie se detectan con un analizador.

55

Mediante la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, la información de elemento, o la composición elemental de la superficie se obtiene a partir del valor de energía de unión de electrones unidos en la sustancia, y la información sobre la valencia y el estado de unión se obtiene a partir del desplazamiento de energía de cada pico. Además, la concentración de elemento puede determinarse usando la razón de área de pico. La determinación de la concentración de elemento nitrógeno en la presente invención se mide mediante los medios descritos anteriormente.

60

Los medios para hacer que la concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película se sitúe dentro del intervalo del 0,5 al 10,0 % en átomos son mezclar un compuesto de éster de amina en una película, y someter la superficie de la película a tratamiento de efecto corona en una atmósfera de aire.

65

Los ejemplos del compuesto de éster de amina incluyen, pero no se limitan a, monoestearato de estearil

dietanolamina, monooleato de oleil dietanolamina, monoestearato de oleil dietanolamina, monolaurato de oleil dietanolamina, monocaprilato de oleil dietanolamina, monoercato de estearil dietanolamina, monooleato de estearil dietanolamina y monooleato de lauril dietanolamina.

5 El compuesto de éster de amina descrito anteriormente se amasa en una película y se trata mediante efecto corona en una atmósfera de aire, mediante lo cual el compuesto de éster de amina se deposita parcialmente sobre la superficie de la película, y la concentración de elemento nitrógeno en la composición elemental en la superficie de la película puede hacer que se sitúe dentro del intervalo descrito anteriormente. El tipo de plástico que forma la película no está limitado, ya que se ejerce un efecto marcado sobre una amplia gama de películas de plástico, desde poliolefina no polar hasta poliamida fuertemente polar, y los ejemplos del plástico incluyen polietileno, polipropileno, poliamida y poliéster. En particular, las películas de polietileno y polipropileno son difíciles de recubrir porque son no polares y, por tanto, son adecuadas para amasar el compuesto de éster de amina en estas películas, seguido de tratamiento de efecto corona en una atmósfera de aire.

15 La carga del compuesto de éster de amina en la película es preferiblemente de desde el 0,25 hasta el 2,0 % en masa, e incluso más preferiblemente desde el 0,5 hasta el 1,5 % en masa. Cuando la carga es del 0,25 % en masa o más, la cantidad del compuesto de éster de amina depositado mediante tratamiento de efecto corona es suficiente, y esto mejora la adhesividad entre la película y la tinta. Adicionalmente, cuando la carga es del 2,0 % en masa o menos, apenas se produce blanqueamiento por cambio dependiente del tiempo, de modo que se mantienen la transparencia de la película y la humectabilidad de la tinta, por lo que se mantiene una buena capacidad de transferencia de tinta.

25 El tratamiento de efecto corona para la película usada en la presente invención exhibe un efecto marcado sobre una amplia gama de películas de plástico desde poliolefina no polar hasta poliamida fuertemente polar, de modo que el tipo de plástico que va a tratarse no está limitado, y los ejemplos de la película incluyen películas de polietileno, polipropileno, poliamida y poliéster.

30 En particular, las películas de polietileno y polipropileno son difíciles de recubrir porque son no polares, de modo que se someten preferiblemente al tratamiento de efecto corona.

35 El uso de los medios descritos anteriormente permite el uso de una película que tiene una concentración de elemento nitrógeno del 0,5 al 10,0 % en átomos en la superficie de la película, mejora la adhesividad entre la tinta y la película, y suprime la disminución de la transferibilidad de tinta desde el rodillo de impresión hasta la película. El motivo de esto es probable que sea que el grupo funcional derivado de un compuesto que contiene átomos de nitrógeno, tal como un grupo amino sobre la superficie de la película, se une con la resina que tiene un grupo ácido a través de, por ejemplo, enlaces de hidrógeno. Si la concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película es inferior al 0,5 % en átomos, la unión con la tinta se vuelve insuficiente, de modo que disminuye la adhesividad. Adicionalmente, si la concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película supera el 10,0 % en átomos, la película tiende a amarillarse en el procedimiento de producción tal como irradiación con un rayo de energía activa, o por exposición a luz UV durante un largo periodo de tiempo.

45 En la presente invención, la composición elemental, o la concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película es la composición elemental promedio, o la concentración de elemento nitrógeno promedio en la superficie de la película. La concentración de elemento nitrógeno se determina mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En el método de análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, el rayo X de excitación es preferiblemente rayo $K\alpha_{1,2}$ de Al monocromático, el diámetro de los rayos X es de 200 μm , y el ángulo de escape fotoelectrónico, o la inclinación del detector con respecto a la superficie de la película es preferiblemente de 45°.

50 La película usada en la presente invención tiene más preferiblemente un grosor de 30 μm o menos, mediante lo cual se permite su uso para envases blandos.

55 El tratamiento de efecto corona en la presente invención significa el método de tratamiento en el que un par de electrodos se colocan en una atmósfera de gas que tiene una presión de aproximadamente 100 mmHg a 3 atm, y se aplica una alta tensión al espacio entre los electrodos para generar una corona, y el objeto que va a tratarse se pone en contacto con la corona. El tamaño de la energía eléctrica que va a aplicarse al espacio entre los electrodos depende del material y del uso del objeto que va a tratarse, pero comúnmente está preferiblemente en el intervalo de 500 a 30000 J por 1 m² del área de superficie del objeto que va a tratarse. Si la energía que va a aplicarse es menor de 500 J, no se expresará el efecto del tratamiento, y si es mayor de 30000 J, se produce el deterioro de la capa modificada, y puede producirse la disminución de la adhesividad.

65 La tinta usada en la presente invención se cura mediante un rayo de energía activa. La irradiación con un rayo de energía activa cura instantáneamente la tinta sobre un material impreso. El curado instantáneo con un rayo de energía activa tiende a provocar tensión interna por contracción de curado, y esto puede provocar la disminución de la adhesividad a una película, pero el uso del método para producir un material impreso de la presente invención aumenta la adhesividad entre la tinta y la película.

El rayo de energía activa puede ser uno cualquiera siempre que tenga la energía de excitación necesaria para la reacción de curado, y preferiblemente, por ejemplo, una luz UV o un haz de electrones. Cuando se usa un haz de electrones para el curado, se usa preferiblemente un aparato de haz de electrones que tiene un rayo de energía de 100 a 500 eV. Cuando se usa una luz UV para el curado, se usa preferiblemente un aparato de irradiación UV tal como una lámpara de mercurio de alta presión, una lámpara de xenón, una lámpara de haluro metálico o un diodo emisor de luz. Se prefiere el uso de un diodo emisor de luz que emite una línea brillante con una longitud de onda de 350 a 420 nm desde los puntos de vista del ahorro de energía y la reducción de costes. Por ejemplo, cuando se usa un diodo emisor de luz que emite una línea brillante con una longitud de onda de 385 nm, se prefiere curar usando un diodo emisor de luz que tiene una intensidad de radiación de 5 a 20 mW/cm² a una velocidad que porta la cinta transportadora de 50 a 150 m/minuto desde el punto de vista de la productividad.

En el método para producir un material impreso de la presente invención, la tinta es preferiblemente tinta de impresión curable por rayos de energía activa que incluye un pigmento (a), una resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) y un (met)acrilato (c).

La tinta usada en la presente invención incluye preferiblemente el pigmento (a). El pigmento puede ser al menos uno seleccionado de pigmentos inorgánicos y pigmentos orgánicos.

Los ejemplos específicos del pigmento inorgánico usado en la presente invención incluyen óxido de titanio, óxido de zinc, carbonato de calcio, sulfato de bario, óxido rojo, rojo de cadmio, amarillo de cromo, amarillo de zinc, azul de Berlín, azul ultramarino, bentonita orgánica, blanco de alúmina, óxido de hierro, negro de carbono, grafito y aluminio.

Los ejemplos del pigmento orgánico incluyen pigmentos a base de ftalocianina, pigmentos a base de azo solubles, pigmentos a base de azo insolubles, pigmentos de laca, pigmentos a base de quinacridona, pigmentos a base de isoindolina, pigmentos a base de treno y pigmentos a base de complejos metálicos, y sus ejemplos específicos incluyen azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, rojo azo, rojo monoazo, amarillo monoazo, rojo disazo, amarillo disazo, rojo de quinacridona, magenta de quinacridona y amarillo de isoindolina.

Estos pigmentos (a) pueden usarse solos o en combinación de dos o más de ellos.

El contenido del pigmento (a) contenido en la tinta usada en la presente invención es preferiblemente del 5 % en masa o más, más preferiblemente del 10 % en masa o más, e incluso más preferiblemente del 15 % en masa o más para lograr la concentración de la superficie de la película que va a imprimirse. Adicionalmente, el contenido es preferiblemente del 50 % en masa o menos, más preferiblemente del 45 % en masa o menos, e incluso más preferiblemente del 40 % en masa o menos para mejorar la fluidez de la tinta y lograr una buena transferibilidad entre rodillos.

La tinta usada en la presente invención incluye preferiblemente una resina que tiene un grupo etilénico insaturado (b). La tinta que incluye la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) tiene una curabilidad por rayos de energía activa altamente sensible y una marcada resistencia al agua de la película curada.

La resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) tiene preferiblemente un grupo insaturado etilénico en su cadena lateral, de modo que la resina que tiene un grupo insaturado etilénico tenga curabilidad por rayos de energía activa. Por tanto, la irradiación con un rayo de energía activa cura la tinta a través de la reacción por radicales entre las resinas con un alto peso molecular, esto reduce la dosis de radiación del rayo de energía activa necesaria para el curado, y como resultado de esto, la resina tiene curabilidad de alta sensibilidad por un rayo de energía activa.

Por ejemplo, en la impresión UV en la que la tinta se cura instantáneamente mediante irradiación con luz UV como un rayo de energía activa, se logra suficiente curabilidad de la tinta incluso con una pequeña dosis de irradiación UV, esto permite una mejora marcada de la productividad a través de la mejora de la velocidad de impresión y la reducción de costes a través de la aplicación de una fuente de luz UV que ahorra energía (por ejemplo, una lámpara de haluro metálico o LED).

Por otra parte, para tinta curable por rayos de energía activa común, la tinta se cura mediante reacción por radicales de un compuesto de bajo peso molecular que tiene un grupo etilénico insaturado, de modo que es necesaria una dosis de radiación pesada para el curado.

La resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) preferiblemente tiene además un grupo carboxilo. La tinta que incluye la resina que tiene un grupo insaturado etilénico y un grupo carboxilo tiene capacidad de lavado con agua, una marcada resistencia al virado durante la impresión offset y una adhesividad marcada a una película. El virado en el presente documento significa la adhesión de tinta a la parte de no impresión de una plancha de impresión offset a la que la tinta no se adherirá intrínsecamente. Como resultado de la adhesión de tinta a la parte de no impresión de una plancha de impresión offset, la tinta también se transfiere a un material impreso.

La resina que tiene un grupo insaturado etilénico y un grupo carboxilo tiene un grupo carboxilo en su cadena lateral y, por tanto, es soluble en una disolución limpiadora a base de agua compuesta principalmente por agua, y permite el uso de una disolución limpiadora que no es petróleo. Además, el grupo carboxilo interactúa con los grupos funcionales sobre la superficie del pigmento en la tinta y, por tanto, puede tener buena dispersabilidad del pigmento.

Adicionalmente, la resina que tiene un grupo insaturado etilénico y un grupo carboxilo mejora las propiedades de viscosidad de la tinta a través de los enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxilo y, por tanto, contribuye a la mejora de la resistencia al virado en la impresión offset.

Además, la resina que tiene un grupo insaturado etilénico y un grupo carboxilo contiene un grupo carboxilo y, por tanto, logra una adhesividad marcada entre la tinta que incluye la resina y la película. El motivo de esto se considera que un grupo funcional derivado de un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno tal como un grupo amino está presente probablemente porque la concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película está dentro del intervalo del 0,5 al 10,0 % en átomos. La mejora de la adhesividad entre la tinta y la película se debe probablemente a la unión entre los grupos carboxilo contenidos en la resina en la tinta y los grupos amino existentes sobre la superficie de la película.

En la técnica anterior, por ejemplo, el documento de patente 1 estudia la realización de tinta de impresión offset lavable con agua y curable por rayos de energía activa a través de la solubilización de una resina en agua, pero la resina soluble en agua no puede lograr el curado suficiente de una película con una dosis de exposición usando, por ejemplo, UV de ahorro de energía en una máquina de impresión UV real, y la resistencia al agua de la película curada puede ser deficiente.

Por otra parte, en la tinta usada preferiblemente en la presente invención, la resina que tiene un grupo etilénico insaturado y un grupo carboxilo tiene preferiblemente tanto un grupo etilénico insaturado como un grupo carboxilo. Además, el control de los contenidos del grupo insaturado etilénico y del grupo carboxilo en la resina aumenta la sensibilidad del curado de la película por un rayo de energía activa. Esto logra una alta resistencia al agua de una película curada incluso mediante, por ejemplo, la exposición usando UV que ahorra energía, y proporciona capacidad de lavado con agua.

Cuando la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) tiene además un grupo carboxilo, el índice de acidez de la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) es preferiblemente de 30 mg de KOH/g o más y de 250 mg de KOH/g o menos. El índice de acidez de la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) es preferiblemente de 30 mg de KOH/g o más, más preferiblemente de 60 mg de KOH/g o más, e incluso más preferiblemente de 75 mg de KOH/g o más para lograr la adhesividad a una película, la buena solubilidad en disoluciones limpiadoras a base de agua para resinas, la dispersabilidad del pigmento y la resistencia al virado. Adicionalmente, el índice de acidez es preferiblemente de 250 mg de KOH/g o menos, más preferiblemente de 200 mg de KOH/g o menos, e incluso más preferiblemente de 150 mg de KOH/g o menos para lograr resistencia al agua de la película curada. El índice de acidez de la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) puede aumentarse o disminuirse por el tipo y cantidad del grupo carboxilo. El índice de acidez de la resina que tiene un grupo insaturado etilénico puede determinarse según el método de valoración por neutralización de la sección 3.1 del método de ensayo en la norma JIS K 0070:1992.

El índice de yodo de la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) es preferiblemente de 0,5 mol/kg o más y de 3,0 mol/kg o menos. El índice de yodo es preferiblemente de 0,5 mol/kg o más, y más preferiblemente de 1,0 mol/kg o más para lograr una buena sensibilidad a un rayo de energía activa. Adicionalmente, el índice de yodo es preferiblemente de 3,0 mol/kg o menos, más preferiblemente de 2,5 mol/kg o menos, e incluso más preferiblemente de 2,0 mol/kg o menos para conseguir una buena estabilidad en almacenamiento de tinta. El índice de yodo de la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) puede aumentarse o disminuirse por el tipo y cantidad del grupo insaturado etilénico. El índice de yodo de la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) puede determinarse según el método de la sección 6.0 del método de ensayo en la norma JIS K 0070:1992.

Los ejemplos específicos de la estructura principal de la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) incluyen, pero no se limitan a, resinas acrílicas, resinas acrílicas de estireno, resinas de ácido maleico de estireno, resinas de ácido maleico modificado con colofonia, resinas acrílicas modificadas con colofonia, resinas epoxídicas, resinas de poliéster, resinas de poliuretano y resinas fenólicas. La resina que tiene un grupo insaturado etilénico tiene preferiblemente una o más estructuras principales seleccionadas de resinas acrílicas, resinas acrílicas de estireno y resinas de ácido maleico de estireno.

Entre las resinas descritas anteriormente, se prefieren resinas acrílicas, resinas acrílicas de estireno y resinas de ácido maleico de estireno como resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) desde los puntos de vista de fácil disponibilidad, bajo coste, facilidad de síntesis, compatibilidad con otros componentes de la tinta y dispersabilidad del pigmento del monómero.

Los ejemplos específicos de la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) incluyen copolímeros de (met)acrilato (incluyendo resinas acrílicas), copolímeros de ácido (met)acrílico-(met)acrilato, copolímeros de estireno-(met)acrilato (incluyendo resinas de estireno y ácido acrílico), copolímeros de estireno-ácido (met)acrílico-(met)acrilato, copolímeros de estireno-ácido maleico (incluyendo resinas de estireno y ácido maleico), copolímeros de estireno-ácido maleico-(met)acrilato y copolímeros de estireno-ácido maleico-(met)acrilato.

En la presente invención, la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) con una estructura de cadena principal seleccionada de resinas acrílicas, resinas de estireno y ácido acrílico y resinas de estireno y ácido maleico puede prepararse mediante el siguiente método. Más específicamente, un compuesto seleccionado de monómeros carboxílicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, acetato de vinilo y sus anhídridos, monómeros hidroxílicos tales como acrilato de 2-hidroxiethyl, monómeros que contienen grupos amino tales como metacrilato de dimetilaminoethyl, monómeros que contienen grupos mercapto tales como acrilato de 2-(mercaptoacetoxi)ethyl, monómeros que contienen grupos sulfo tales como ácido acrilamida t-butilsulfónico, monómeros que contienen grupos fosfato tales como fosfato de ácido 2-metacrioxiethyl, metacrilatos, acrilatos, estireno, acrilonitrilo y acetato de vinilo se polimeriza o copolimeriza usando un iniciador de polimerización por radicales, y después el grupo mercapto, grupo amino, grupo hidroxilo o grupo carboxilo, que es un grupo que contiene hidrógeno activo en el polímero así obtenido, se somete a reacción de adición con un compuesto etilénico insaturado que tiene un grupo glicidilo o un grupo isocianato, cloruro de ácido acrílico, cloruro de ácido metacrílico o cloruro de alilo, obteniendo así la resina (b). Sin embargo, el método no se limitará a estos ejemplos.

Los ejemplos específicos del compuesto etilénico insaturado que tiene un grupo glicidilo incluyen acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alil glicidil éter, crotonato de glicidilo e isocrotonato de glicidilo.

Los ejemplos específicos del compuesto etilénico insaturado que tiene un grupo isocianato incluyen isocianato de acrililo, isocianato de metacrililo, isocianato de acrililoethyl e isocianato de metacrililoethyl.

El peso molecular promedio en peso de la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) es preferiblemente 5.000 o más, más preferiblemente 15.000 o más, e incluso más preferiblemente 20.000 o más para lograr resistencia al agua de la película curada. Adicionalmente, el peso molecular promedio en peso es preferiblemente de 100.000 o menos, más preferiblemente de 75.000 o menos, e incluso más preferiblemente de 50.000 o menos para conseguir la solubilidad en agua de la resina. En la presente descripción, el peso molecular promedio en peso puede obtenerse mediante medición por cromatografía de permeación en gel (GPC) en cuanto a poliestireno.

El contenido de la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) en la tinta usada en la presente invención es preferiblemente del 5 % en masa o más, y más preferiblemente del 10 % en masa o más para lograr la viscosidad de la tinta necesaria para la impresión y la sensibilidad necesaria para el curado. Adicionalmente, el contenido es preferiblemente del 60 % en masa o menos, más preferiblemente del 50 % en masa o menos, e incluso más preferiblemente del 40 % en masa o menos para lograr la fluidez de la tinta y la transferibilidad entre rodillos necesarios para la impresión.

La tinta usada en la presente invención incluye preferiblemente un (met)acrilato (c). Cuando la tinta incluye el (met)acrilato (c) además de la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b), la tinta tiene curabilidad por rayos de energía activa de alta sensibilidad y también tiene una marcada resistencia al agua de la película curada.

El peso molecular promedio en peso del (met)acrilato (c) es preferiblemente de 400 o más, y más preferiblemente de 600 o más para reducir la tensión de contracción durante el curado y mejorar la adhesividad. Adicionalmente, el peso molecular promedio en peso es preferiblemente de 3.000 o menos, y más preferiblemente de 2.000 para conseguir una buena curabilidad de rayos de energía activa.

El (met)acrilato (c) tiene preferiblemente un grupo hidroxilo y/o un esqueleto de colofonia, y más preferiblemente tiene tanto un esqueleto de colofonia como un grupo hidroxilo. La tinta que incluye el (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo (c) tiene una compatibilidad marcada con la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b), tiene tanto curabilidad por rayos de energía activa uniforme como lavabilidad con agua, y tiene una adhesividad marcada a una película. El motivo de esto es probable que el enlace de hidrógeno del grupo hidroxilo facilite el enlace entre el grupo hidroxilo y el grupo carbonilo o grupo amino generado sobre la superficie de la película tras el tratamiento de efecto corona de la película. Además, la tinta que incluye el (met)acrilato (c) que tiene un esqueleto de colofonia tiene un punto de reblandecimiento más bajo en comparación con hidrocarburos de petróleo que tienen pesos moleculares comparables y, por tanto, tiene una transferencia y adhesividad marcadas con sustratos a base de olefina (películas) que tienen baja polaridad.

El índice de hidroxilo del (met)acrilato (c) que tiene un esqueleto de colofonia y un grupo hidroxilo es

preferiblemente de 50 mg de KOH/g o más para lograr la compatibilidad con la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b), y más preferiblemente de 75 mg de KOH/g o más para lograr la adhesividad a una película. Adicionalmente, el índice de hidroxilo es preferiblemente de 150 mg de KOH/g o menos, y más preferiblemente 100 mg de KOH/g o menos para conseguir resistencia al agua de la película curada. El índice de hidroxilo puede determinarse según el método de valoración por neutralización de la sección 7.1 del método de ensayo en la norma JIS K 0070:1992.

El número de la estructura derivada de (met)acrilato del (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo y un esqueleto de colofonia (a continuación en el presente documento denominado "número de grupos funcionales") es preferiblemente dos o más para aumentar la resistencia de la película curada por un rayo de energía activa, mejorando así la adhesividad.

El (met)acrilato que tiene un esqueleto de colofonia y un grupo hidroxilo (c) puede obtenerse por reacción entre (met)acrilato de glicidilo y colofonia, tal como colofonia de goma, colofonia de madera o colofonia de aceite de bogol, que son resinas naturales, y productos desproporcionados, dimerizados, polimerizados e hidrogenados de las colofonias enumeradas anteriormente. Puesto que las colofonias incluyen los compuestos carboxílicos tales como ácido abiético, ácido neoabiético y ácido levopimárico, el grupo epoxi se abre en el anillo mediante la reacción con (met)acrilato de glicidilo, y el (met)acrilato así obtenido tiene un grupo hidroxilo. El número del (met)acrilato de glicidilo que va a hacerse reaccionar con colofonia, más específicamente, el número de grupos funcionales del (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo y un esqueleto de colofonia es uno o más, y preferiblemente dos o más. Alternativamente, pueden combinarse un (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo con un número de grupos funcionales de 1 y un esqueleto de colofonia y un (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo con un número funcional de 2 y un esqueleto de colofonia.

La carga del (met)acrilato que tiene un esqueleto de colofonia y un grupo hidroxilo (c) en la tinta es preferiblemente del 5 % en masa o más, y más preferiblemente del 15 % en masa o más para mejorar la adhesividad a un sustrato de película. Adicionalmente, la carga es preferiblemente del 50 % en masa o menos, y más preferiblemente del 40 % en masa o menos, para no afectar a la viscosidad de la tinta y a las propiedades mecánicas de la película curada.

La tinta usada en la presente invención incluye además preferiblemente un (met)acrilato (c) que tiene un grupo hidroxilo y ningún esqueleto de colofonia.

Un grupo polar tal como un grupo hidroxilo dispersa y estabiliza un pigmento y, por tanto, mejora la fluidez de la tinta, y permite el ajuste de propiedades físicas de la tinta tales como viscosidad y propiedad de nivelación. Adicionalmente, el curado por irradiación con un rayo de energía activa mejora la resistencia al agua de la película curada.

El índice de hidroxilo del (met)acrilato (c) que tiene un grupo hidroxilo y ningún esqueleto de colofonia es preferiblemente de 50 mg de KOH/g o más, más preferiblemente de 75 mg de KOH/g o más, e incluso más preferiblemente de 100 mg de KOH/g o más para mejorar la dispersabilidad del pigmento. Adicionalmente, el índice de hidroxilo es preferiblemente de 200 mg de KOH/g o menos, más preferiblemente de 180 mg de KOH/g o menos, e incluso más preferiblemente de 160 mg de KOH/g o menos para mantener una buena fluidez de la tinta.

Los ejemplos específicos del (met)acrilato (c) que tiene un grupo hidroxilo y ningún esqueleto de colofonia incluyen poli(met)acrilatos de alcoholes polihidroxilados tales como trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, diglicerol, ditrimetilolpropano, ácido isocianúrico y dipentaeritritol, y aductos de óxido de alquileo de los mismos. Los ejemplos más específicos incluyen di(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de glicerol, di o tri(met)acrilato de pentaeritritol, di o tri(met)acrilato de diglicerol, di o tri(met)acrilato de ditrimetilolpropano, di, tri, tetra o penta(met)acrilato de dipentaeritritol, sus aductos de óxido de etileno, aductos de óxido de propileno y aductos de óxido de tetraetileno. Adicionalmente, los (met)acrilatos obtenidos haciendo reaccionar (met)acrilato de glicidilo con un compuesto que tiene una pluralidad de grupos hidroxilo y un grupo carboxilo. Los ejemplos del compuesto que tiene una pluralidad de grupos hidroxilo y grupos carboxilo incluyen bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, bisfenol F y bisfenol F hidrogenado. Los ejemplos más específicos incluyen di(met)acrilato de bisfenol A, di(met)acrilato de bisfenol F, di(met)acrilato de bisfenol A hidrogenado, di(met)acrilato de bisfenol F hidrogenado y sus aductos de óxido de etileno, aductos de óxido de propileno y aductos de óxido de tetraetileno. Entre los compuestos anteriores, se prefieren particularmente tri(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de diglicerol y tri(met)acrilato de ditrimetilolpropano para lograr una notable dispersabilidad del pigmento y mejorar la resistencia al virado.

La carga del (met)acrilato (c) que tiene un grupo hidroxilo y ningún esqueleto de colofonia en el es preferiblemente del 10 % en masa o más, más preferiblemente del 20 % en masa o más, e incluso más preferiblemente del 30 % en masa o más para lograr una viscosidad de tinta adecuada para impresión. Adicionalmente, la carga es preferiblemente del 70 % en masa o menos, más preferiblemente del 60 % en masa o menos, e incluso más preferiblemente del 50 % en masa o menos para obtener una película curada que tiene

buena sensibilidad y suficiente resistencia al agua.

En la tinta usada en la presente invención, el (met)acrilato (c) tiene preferiblemente un esqueleto alicíclico o un esqueleto alifático con un número de carbonos de 6 a 18. La adición del (met)acrilato (c) que tiene un esqueleto alicíclico o un esqueleto alifático con un número de carbonos de 6 a 18 disminuye la viscosidad de la tinta y la energía superficial, por lo que se mejoran la capacidad de transferencia de tinta y la propiedad de nivelación. El (met)acrilato (c) que tiene un esqueleto alicíclico o un esqueleto alifático con un número de carbonos de 6 a 18 puede incluirse junto con al menos un (met)acrilato seleccionado del (met)acrilato (c) y/o el (met)acrilato (c) que tiene un esqueleto de colofonia y/o un grupo hidroxilo.

La viscosidad del (met)acrilato que tiene un esqueleto alicíclico o un esqueleto alifático con un número de carbonos de 6 a 18 (c) a 25 °C y 1 atm es preferiblemente de 50 mPa·s o más, y más preferiblemente de 100 mPa·s o más para mantener una buena resistencia al virado de la tinta. Adicionalmente, la viscosidad es preferiblemente 300 mPa·s o menos, y más preferiblemente 200 mPa·s o menos para mejorar la fluidez de la tinta y conseguir buena transferibilidad y propiedad de nivelación.

El esqueleto alicíclico es preferiblemente un esqueleto de triciclodecano para reducir la contracción de volumen durante el curado, y conseguir buenas propiedades físicas de la película tales como resistencia al rayado de la película curada.

Los ejemplos específicos del (met)acrilato (c) que tiene un esqueleto alicíclico o un esqueleto alifático con un número de carbonos de 6 a 18 incluyen (met)acrilatos monofuncionales que tienen un esqueleto alifático con un número de carbonos de 6 a 18, tales como (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de estearilo y (met)acrilato de isoestearilo, (met)acrilatos monofuncionales que tienen un esqueleto alicíclico, tales como (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de norbornilo, (met)acrilato de norbornano-2-metanol, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de triciclopentenilo, (met)acrilato de diciticlopentenilo, (met)acrilato de triciclopenteniloxilo y (met)acrilato de triciclodecano monometilol. Los ejemplos del (met)acrilato bifuncional que tiene un esqueleto alifático con un número de carbonos de 6 a 18 incluyen di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,9-nonanodiol, y los ejemplos del (met)acrilato bifuncional que tiene un esqueleto alicíclico incluyen di(met)acrilato de diciticlopentadieno triciclodecandimetanol. Entre ellos, se prefiere particularmente di(met)acrilato de triciclodecano dimetanol que tiene alta sensibilidad a una viscosidad de monómero apropiada.

El contenido del (met)acrilato que tiene un esqueleto alicíclico o un esqueleto alifático con un número de carbonos de 6 a 18 (c) en la tinta usada en la presente invención es preferiblemente del 5 % en masa o más, y más preferiblemente del 10 % en masa o más para reducir la viscosidad de la tinta y la tensión superficial, y mejorar la transferibilidad a una película de plástico. Adicionalmente, el contenido es preferiblemente del 20 % en masa o menos, y más preferiblemente del 15 % en masa o menos para mantener una buena resistencia al virado de la tinta.

La tinta usada en la presente invención incluye preferiblemente un iniciador de fotopolimerización (d) para mejorar la curabilidad de la tinta. Adicionalmente, puede incluir un sensibilizador para ayudar al efecto del iniciador de fotopolimerización (d).

Los ejemplos comunes del iniciador de fotopolimerización (d) incluyen iniciadores a base de α -aminoalquilfenona e iniciadores a base de tioxantona, que se combinan preferiblemente con un compuesto de óxido de acilfosfina. El compuesto de óxido de acilfosfina absorbe luz en una región de longitud de onda larga de 350 nm o más y, por tanto, tiene alta sensibilidad incluso en un sistema que incluye un pigmento que absorbe o refleja luz ultravioleta. Adicionalmente, el compuesto de óxido de acilfosfina tiene un efecto de fotoblanqueo de eliminar la absorción de luz después de la reacción y, por tanto, exhibe una curabilidad interna marcada debido a este efecto.

Los ejemplos específicos del iniciador a base de α -aminoalquilfenona incluyen 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butanona-1, 2-dimetilamino-2-(4-metilbencil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butano-1-ona y 2-metil-1-[4(metiltio)fenil]-2-morfolinopropano-ona. Pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más de ellos. Estos iniciadores de polimerización se prefieren desde el punto de vista de la fácil disponibilidad.

Los ejemplos del iniciador a base de tioxantona incluyen 2,4-dietiltioxantona, 2-isopropiltioxantona y 2-clorotioxantona.

En la tinta, el contenido del iniciador de fotopolimerización (d) es preferiblemente del 0,1 % en masa o más, más preferiblemente del 1 % en masa o más, e incluso más preferiblemente del 3 % en masa o más para lograr una buena sensibilidad. Adicionalmente, el contenido del iniciador de fotopolimerización (d) es preferiblemente del 20 % en masa o menos, más preferiblemente del 15 % en masa o menos, e incluso más preferiblemente del 10 % en masa o menos para mejorar la estabilidad en almacenamiento de la tinta.

Los ejemplos específicos del compuesto de óxido de acilfosfina incluyen óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, óxido de 2,6-dimetilbenzoil-difenilfosfina, óxido de 2,6-dimetoxibenzoil-difenilfosfina, óxido de benzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-bis(4-metoxifenil)fosfina, óxido de 2,6-dimetilbenzoil-bis(4-metoxifenil)fosfina, óxido de 2,6-dimetoxibenzoil-bis(4-metoxifenil)fosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-4-metoxifenil-fenilfosfina, óxido de 2,6-dimetilbenzoil-4-metoxifenil-fenilfosfina, óxido de 2,6-dimetoxibenzoil-4-metoxifenil-fenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-diciclohexilfosfina, óxido de 2,6-dimetilbenzoil-diciclohexilfosfina, óxido de 2,6-dimetoxibenzoil-diciclohexilfosfina, óxido de benzoil-bis(2,4,6-trimetilfenil)fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetilbenzoil)-fenilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-fenilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina y óxido de bis(2,6-dimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina. Entre ellos, el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, el óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina y el óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina están fácilmente disponibles y son particularmente preferidos.

El compuesto de óxido de acilfosfina tiene una curabilidad interna marcada debido a su efecto fotoblanqueador y, por tanto, se usa preferiblemente en tinta negra que tiene una transparencia óptica relativamente baja. En particular, cuando se imprime tinta sobre una película y se cura con un rayo de energía activa, si el curado de la tinta es insuficiente, la adhesividad entre la tinta y la película puede ser insuficiente, de modo que se prefiere el uso del compuesto de óxido de acilfosfina que tiene una curabilidad interna marcada.

En la tinta, el contenido del compuesto de óxido de acilfosfina puede establecerse independientemente del contenido del iniciador de fotopolimerización (d). El contenido del compuesto de óxido de acilfosfina es preferiblemente del 1 % en masa o más, más preferiblemente del 3 % en masa o más, e incluso más preferiblemente del 5 % en masa o más para mejorar la sensibilidad de curado de la tinta a luminiscencia a 350 nm o más. Adicionalmente, el contenido es preferiblemente del 20 % en masa o menos, más preferiblemente del 15 % en masa o menos, e incluso más preferiblemente del 10 % en masa o menos para mantener una buena fluidez de la tinta.

Los ejemplos específicos del sensibilizador incluyen 2,4-dietiltioxantona, isopropiltioxantona, 2,3-bis(4-dietilaminobenzal)ciclopentanona, 2,6-bis(4-dimetilaminobenzal)ciclohexanona y 2,6-bis(4-dimetilaminobenzal)-4-metilciclohexanona.

Cuando se añade el sensibilizador, su contenido es preferiblemente del 0,1 % en masa o más, más preferiblemente del 1 % en masa o más, e incluso más preferiblemente del 3 % en masa o más de la tinta para conseguir una buena sensibilidad de la tinta. Adicionalmente, el contenido es preferiblemente del 20 % en masa o menos, más preferiblemente del 15 % en masa o menos, e incluso más preferiblemente del 10 % en masa o menos de la tinta para mejorar la estabilidad en almacenamiento de la tinta.

La tinta usada en la presente invención puede incluir uno o más tipos del iniciador de fotopolimerización (d) y el sensibilizador.

La tinta usada en la presente invención incluye preferiblemente uno o más de los componentes seleccionados de líquidos de silicio, aceites vegetales, ésteres de ácidos grasos derivados de aceites vegetales, disolventes a base de hidrocarburos y fluorocarbonos. Más preferiblemente, la tinta incluye uno o más de los componentes seleccionados de líquidos de silicio, disolventes a base de hidrocarburos y fluorocarbonos.

El componente tiene un efecto de disminución de la adhesividad de la tinta al caucho de silicona, que es una parte de no impresión de una plancha de impresión offset sin agua. La razón para la disminución de la adhesividad de la tinta al caucho de silicona se considera tal como sigue. Más específicamente, el componente incluido en la tinta se difunde desde la tinta al entrar en contacto con la superficie de caucho de silicona, y cubre la superficie de caucho de silicona en forma de una película delgada. La película delgada así formada probablemente inhibe la adhesión de tinta a la superficie de caucho de silicona, y evita el virado de la superficie de silicona.

Los compuestos específicos del componente son tal como sigue.

Los ejemplos de los líquidos de silicio incluyen dimetilsilicio, metilfenilsilicio y silicio modificado con alquilo.

Los ejemplos de los aceites vegetales incluyen aceite de soja, aceite de linaza, aceite de cártamo, aceite de tung, aceite de resina y aceite de ricino deshidratado.

Los ejemplos de ésteres de ácidos grasos derivados de aceites vegetales incluyen ésteres alquílicos con un número de carbonos de aproximadamente 1 a 10, tales como ésteres metílicos, etílicos, isobutílicos, terc-butílicos, 2-etilhexílicos de ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido hidroxisteárico.

Los ejemplos del disolvente a base de hidrocarburos incluyen aceite de poliolefina, aceite de nafteno y aceite de parafina.

Los ejemplos del fluorocarbono incluyen 1,1,1,2,2-pentafluoroetano, 5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluorooctano, 1,1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-dodecafluoro-2-trifluorometil hexano y 1,1,2,2-tetrafluoroetano.

- 5 La tinta usada en la presente invención incluye preferiblemente uno o más de los componentes seleccionados de los líquidos de silicio, aceites vegetales, ésteres de ácidos grasos derivados de aceites vegetales, disolventes a base de hidrocarburos y fluorocarbonos descritos anteriormente en una cantidad del 0,5 % en masa o más para mejorar la resistencia al virado. El contenido es más preferiblemente del 1 % en masa o más, e incluso más preferiblemente del 2 % en masa o más. Adicionalmente, el contenido es preferiblemente del 10 % en masa o menos, más preferiblemente del 8 % en masa o menos, e incluso más preferiblemente del 5 % en masa o menos para mejorar la estabilidad en almacenamiento de la tinta.

- 15 La tinta usada en la presente invención incluye preferiblemente un tensioactivo. La inclusión de un tensioactivo en la tinta permite la entrada de una cantidad apropiada de agua de humectación (comúnmente del 10 al 20 % en masa de la cantidad total de tinta) en la tinta y el emulsionamiento de la misma en la impresión offset, y esto aumenta el rechazo de la parte de no impresión y mejora la resistencia al virado de la tinta.

- 20 La razón entre los grupos hidrófilos y los grupos hidrófobos del tensioactivo se expresa mediante un valor de HLB. El valor de HLB en el presente documento representa un valor que representa el grado de afinidad del tensioactivo por el agua y el aceite, y toma un valor de desde 0 hasta 20. Cuanto más próximo esté el valor de HLB a 0, mayor será la lipofilia y cerca de 20, mayor será la hidrofilia. El valor de HLB del tensioactivo es preferiblemente de 8 o más para ser soluble en agua, más preferiblemente de 10 o más. Adicionalmente, el valor de HLB es preferiblemente de 18 o menos, y más preferiblemente de 16 o menos para ser soluble en la tinta.

- 25 Los ejemplos específicos del tensioactivo incluyen alquil éter de polioxietileno, lauril éter de polioxietileno, oleil éter de polioxietileno, estearil éter de polioxietileno, palmitin éter de polioxialquilenos, mono, di, trialquil éter de ácido de sorbitano, mono, di, trilauril éter de ácido de sorbitano, mono, di, tripalmitina éter de ácido de oxietileno sorbitano y aceite de silicio modificado con poliéter, y se prefieren aquellos que tienen un valor de HLB de 8 o más y 18 o menos.

- 30 El contenido del tensioactivo en la tinta usado en la presente invención es preferiblemente del 0,01 % en masa o más, más preferiblemente del 0,05 % en masa o más, e incluso más preferiblemente del 0,1 % en masa o más para llevar agua de humectación a la impresión offset y estabilizar el estado emulsionado. Adicionalmente, el contenido es preferiblemente del 5 % en masa o menos, más preferiblemente del 3 % en masa o menos, incluso más preferiblemente del 1 % en masa o menos, evitando así que la tinta tome una cantidad excesiva de agua de humectación y sea compatible con ella durante la impresión.

- 40 La tinta usada en la presente invención incluye preferiblemente un inhibidor de polimerización. Los ejemplos específicos del inhibidor de polimerización incluyen hidroquinona, hidroquinona monoesterificada, N-nitrosodifenilamina, fenotiazina, P-t-butilcatecol, N-fenilnaftilamina, 2,6-di-t-butil-p-metilfenol, cloranilo y pirogalol. Cuando se añade un inhibidor de polimerización, su contenido es preferiblemente del 0,001 % en masa o más de la tinta para conseguir una buena sensibilidad de almacenamiento de la tinta, y preferiblemente del 5 % en masa o menos para conseguir una buena sensibilidad.

- 45 La tinta usada en la presente invención incluye preferiblemente un dispersante de pigmento para aumentar la dispersabilidad del pigmento. El contenido óptimo varía dependiendo, por ejemplo, de la densidad, el tamaño de partícula y el área superficial del pigmento usado. El dispersante de pigmento actúa sobre la superficie del pigmento (a), y suprime la coagulación del pigmento (a). Esto aumenta la dispersabilidad del pigmento y mejora la fluidez de la tinta.

- 50 El contenido del dispersante de pigmento es preferiblemente del 5 % en masa o más y del 50 % en masa o menos con referencia al 100 % en masa del pigmento (a) para mejorar la fluidez de la tinta.

- 55 La viscosidad de la tinta usada en la presente invención se mide a 25 °C usando un viscosímetro rotatorio de placa cónica. La viscosidad a una velocidad de rotación de 0,5 rpm es preferiblemente de 10 Pa·s o más y de 100 Pa·s o menos para conseguir una buena fluidez de la tinta y una buena transferibilidad de tinta. La viscosidad es más preferiblemente de 95 Pa·s o menos, incluso más preferiblemente de 80 Pa·s o menos, y particularmente de manera preferible de 60 Pa·s o menos para mejorar la fluidez de la tinta.

- 60 Además, la tinta usada en la presente invención puede incluir, según sea necesario, aditivos tales como una cera, un agente antiespumante, un mejorador de la transferibilidad y un agente de nivelación.

- 65 El método para producir tinta usado en la presente invención se describe a continuación. La tinta usada en la presente invención se obtiene disolviendo el pigmento (a), la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b), el (met)acrilato (c) y otros componentes con calentamiento según sea necesario a de 5 a 100 °C, y luego mezclando y dispersando uniformemente con una máquina de agitación o amasado tal como una amasadora, un

molino de tres rodillos, un molino de bolas, un molino de bolas planetario, un molino de perlas, un molino de rodillos, una moledora, un molino de arena, una mezcladora de compuerta, un agitador de pintura, un homogeneizador o un agitador autogiratorio. Después de la mezcla y dispersión, o durante la mezcla y dispersión, se prefiere desespumar a vacío o a presión reducida.

5 La tinta usada en la presente invención puede aplicarse a una película mediante un método conocido tal como impresión flexográfica, impresión offset, impresión por huecograbado, serigrafía o recubrimiento en barra. En particular, se prefiere la impresión offset porque permite la impresión en masa de tinta a alta velocidad y bajo coste. La impresión offset incluye un sistema que usa una plancha de impresión offset sin agua, y un sistema que
10 usa una plancha de impresión offset. El método para producir un material impreso de la presente invención incluye preferiblemente una etapa de impresión sobre una película usando una plancha de impresión offset.

El grosor de la tinta sobre el material impreso es preferiblemente de desde 0,1 hasta 50 μm . Cuando el grosor de la tinta está dentro del intervalo descrito anteriormente, el coste de la tinta puede reducirse manteniendo al mismo tiempo una buena calidad de impresión sin disminuir la adhesividad entre la tinta y la película.
15

Una máquina de impresión para impresión offset que puede usarse en la presente invención tiene preferiblemente una función de tratamiento de la película, que va a imprimirse con tinta de impresión offset, por efecto corona según la invención, y una función de radiación de una energía activa. Se prefiere el uso de la máquina de impresión porque permite la libre selección de la marca (tipo y características) de la película, y la impresión inmediata sin deterioro después del tratamiento de efecto corona.
20

Adicionalmente, se prefiere más que la máquina de impresión tenga la función de realizar continuamente las etapas de tratar la película por efecto corona según la invención, imprimir la tinta sobre una película e irradiar un rayo de energía activa sobre un sistema de rollo a rollo, mejorando así la productividad del material impreso.
25

La figura 1 representa una vista esquemática de una realización preferida de la máquina de impresión. Tal como se representa en la figura 1, la máquina de impresión incluye preferiblemente una unidad 3 de introducción de película que introduce una película 1 desde un rodillo 2 desenrollador en la máquina de impresión en un sistema de rollo a rollo, una unidad 5 de tratamiento de superficie que tiene un dispositivo 4 para el tratamiento de efecto corona según la invención, una unidad 7 de impresión que imprime, por ejemplo, tinta negra (K), tinta cian (C), tinta magenta (M), tinta amarilla (Y) y tinta blanca (W), que son expulsadas de los cilindros 6 de impresión, sobre la película que tiene una concentración de elemento nitrógeno del 0,5 al 10,0 % en átomos en la superficie de la película, una parte 9 de curado de tinta que irradia un rayo de energía activa desde un irradiador 8 de rayos de energía activa tal como un LED para curar la tinta, y una unidad 11 de bobinado de película que bobina la película impresa con la tinta alrededor de un rodillo 10 de bobinado, estando dispuestos estos componentes en este orden.
30
35

Ejemplos

40 La presente invención se describe más específicamente a continuación mediante ejemplos.

<Materia prima de tinta>

45 Pigmento: LIONOL BLUE FG7330 (fabricado por Toyocolor Co., Ltd.)

Resina 1: una resina que tiene un grupo insaturado etilénico y un grupo carboxilo

Se sometieron los grupos carboxilo de un copolímero compuesto por el 25 % en masa de metacrilato de metilo, el 25 % en masa de estireno y el 50 % en masa de ácido metacrílico a reacción de adición con 0,6 equivalentes de metacrilato de glicidilo, obteniendo así una resina 1 que tenía un grupo insaturado etilénico y un grupo hidrófilo. La resina 1 así obtenida tiene un peso molecular promedio en peso de 34.000, un índice de acidez de 102 mg de KOH/g y un índice de yodo de 2,0 mol/kg.
50

55 Resina 2: una resina que tiene un grupo insaturado etilénico y ningún grupo carboxilo (comparativo)

Se sometieron los grupos carboxilo de un copolímero compuesto por el 25 % en masa de metacrilato de metilo, el 25 % en masa de estireno y el 50 % en masa de ácido metacrílico a reacción de adición con 1,0 equivalentes de metacrilato de glicidilo, obteniendo así una resina 2 que tiene un grupo insaturado etilénico. La resina 2 así obtenida tenía un peso molecular promedio en peso de 40.000, un índice de acidez de 0 mg de KOH/g y un índice de yodo de 3,2 mol/kg.
60

Resina 3: una resina que tiene un grupo insaturado etilénico y un grupo carboxilo

65 Se sometieron los grupos carboxilo de un copolímero compuesto por el 25 % en masa de metacrilato de metilo, el 25 % en masa de estireno y el 50 % en masa de ácido metacrílico a reacción de adición con 0,95 equivalentes

ES 2 980 933 T3

de metacrilato de glicidilo, obteniendo así una resina 3. La resina 3 así obtenida tenía un peso molecular promedio en peso de 39.000, un índice de acidez de 10 mg de KOH/g y un índice de yodo de 3,1 mol/kg.

Resina 4: una resina que tiene un grupo insaturado etilénico y un grupo carboxilo

Se sometieron los grupos carboxilo de un copolímero compuesto por el 25 % en masa de metacrilato de metilo, el 25 % en masa de estireno y el 50 % en masa de ácido metacrílico a reacción de adición con 0,9 equivalentes de metacrilato de glicidilo, obteniendo así una resina 4. La resina 4 así obtenida tenía un peso molecular promedio en peso de 38.000, un índice de acidez de 35 mg de KOH/g y un índice de yodo de 2,9 mol/kg.

Resina 5: una resina que tiene un grupo insaturado etilénico y un grupo carboxilo

Se sometieron los grupos carboxilo de un copolímero compuesto por el 25 % en masa de metacrilato de metilo, el 25 % en masa de estireno y el 50 % en masa de ácido metacrílico a reacción de adición con 0,2 equivalentes de metacrilato de glicidilo, obteniendo así una resina 5. La resina 5 así obtenida tenía un peso molecular promedio en peso de 31.000, un índice de acidez de 240 mg de KOH/g y un índice de yodo de 0,5 mol/kg.

Resina 6: una resina que tiene un grupo etilénico insaturado y un grupo carboxilo

Se sometieron los grupos carboxilo de un copolímero compuesto por el 25 % en masa de metacrilato de metilo, el 25 % en masa de estireno y el 50 % en masa de ácido metacrílico a reacción de adición con 0,1 equivalentes de metacrilato de glicidilo, obteniendo así una resina 6. La resina 6 así obtenida tenía un peso molecular promedio en peso de 30.000, un índice de acidez de 259 mg de KOH/g y un índice de yodo de 0,25 mol/kg.

Resina 7: una resina que tiene un grupo carboxilo y ningún grupo etilénico insaturado

Se obtuvo un copolímero (resina 7) compuesto por el 25 % en masa de acrilato de metilo, el 25 % en masa de estireno y el 50 % en masa de ácido metacrílico. La resina 7 así obtenida tenía un peso molecular promedio en peso de 29.000, un índice de acidez de 282 mg de KOH/g y un índice de yodo de 0 mol/kg.

(Met)acrilato de hidroxil colofonia 1: un (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo y un esqueleto de colofonia, BANBEAM UV-22A" (fabricado por Harima Chemicals Group, Inc.), índice de hidroxilo: 84 mg de KOH/g, peso molecular promedio en peso 1800

(Met)acrilato de hidroxil colofonia 2: un (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo y un esqueleto de colofonia, BANBEAM UV-22C (fabricado por Harima Chemicals Group, Inc.), número de grupos funcionales: de 2 a 3, índice de hidroxilo: 70 mg de KOH/g, peso molecular promedio en peso: 760

(Met)acrilato de hidroxil colofonia 3: un (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo y un esqueleto de colofonia, BEAMSET BS-101 (fabricado por Arakawa Chemical Industries, Ltd.) número de grupos funcionales: 1, índice de hidroxilo: 125 mg de KOH/g, peso molecular promedio en peso: 430

(Met)acrilato de hidroxil colofonia 4: un (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo y un esqueleto de colofonia, un producto de reacción obtenido añadiendo 1,0 equivalentes de metacrilato de glicidilo (GMA) a grupos hidroxilo de PINE CRYSTAL KE-615-3 (fabricado por Arakawa Chemical Industries, Ltd., diol que contiene colofonia). Número de grupos funcionales: 2, índice de hidroxilo: 32 mg de KOH/g, peso molecular promedio en peso: 1100

(Met)acrilato de hidroxil colofonia 5: un (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo y un esqueleto de colofonia, un producto de reacción obtenido esterificando colofonia dimerizada con 0,5 equivalentes de pentaeritritol, y luego añadiendo 1,0 equivalentes de metacrilato de glicidilo (GMA) a los grupos hidroxilo. Número de grupos funcionales: de 2 a 4, índice de hidroxilo: 53 mg de KOH/g, peso molecular promedio en peso: 3500

(Met)acrilato de hidroxilo 1: un (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo, una mezcla de triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol "Miramer" (marca registrada) M340 (fabricado por Miwon Specialty Chemical Co., Ltd.), sin esqueleto de colofonia, número de grupos funcionales: de 3 a 4, índice de hidroxilo: 115 mg de KOH/g

(Met)acrilato de hidroxilo 2: un (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo, una mezcla de pentaacrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol "ARONIX" (marca registrada) M-402 (fabricado por Toagosei Co., Ltd.), sin esqueleto de colofonia, número de grupos funcionales: de 5 a 6, índice de hidroxilo: 28 mg de KOH/g

(Met)acrilato de hidroxilo 3: un (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo, una mezcla de pentaacrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol "ARONIX" (marca registrada) M-403A (fabricado por Toagosei Co., Ltd.), sin esqueleto de colofonia, número de grupos funcionales: de 5 a 6, índice de hidroxilo: 53 mg de KOH/g

ES 2 980 933 T3

(Met)acrilato de hidroxilo 4: un (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo, una mezcla de triacrilato de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol "ARONIX" (marca registrada) M-306 (fabricado por Toagosei Co., Ltd.), sin esqueleto de colofonia, número de grupos funcionales: de 3 a 4, índice de hidroxilo: 171 mg de KOH/g

5 (Met)acrilato de hidroxilo 5: un (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo, dimetacrilato de glicerol "NK ESTER" (marca registrada) 701 (fabricado por Shin-Nakamura chemical Co., Ltd.), sin esqueleto de colofonia, número de grupos funcionales: 2, índice de hidroxilo: 224 mg de KOH/g

10 (Met)acrilato alicíclico 1: un (met)acrilato que tiene una estructura alicíclica, diacrilato de triclododecano dimetanol "NK ESTER" (marca registrada) A-DCP (fabricado por Shin-Nakamura chemical Co., Ltd.), ningún esqueleto de colofonia o grupo hidroxilo, número de grupos funcionales: 2

15 (Met)acrilato alicíclico 2: un (met)acrilato que tiene una estructura alicíclica, acrilato de dicitlopentanilo "FANCRYL" (marca registrada) FA-513AS (fabricado por Hitachi Chemical Co., Ltd.), sin esqueleto de colofonia ni grupo hidroxilo, número de grupos funcionales: 1

20 (Met)acrilato alifático 1: un (met)acrilato que tiene un esqueleto alifático, diacrilato de 1,6-hexanodiol "NK ESTER" (marca registrada) A-HD-N (fabricado por Shin-Nakamura chemical Co., Ltd.), ningún esqueleto de colofonia o grupo hidroxilo, número de grupos funcionales: 2

(Met)acrilato alifático 2: un (met)acrilato que tiene un esqueleto alifático, diacrilato de 1,9-nonanodiol "NK ESTER" (marca registrada) A-NOD-N (fabricado por Shin-Nakamura chemical Co., Ltd.), ningún esqueleto de colofonia o grupo hidroxilo, número de grupos funcionales: 2

25 Iniciador de fotopolimerización 1: óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfina "LUCIRIN" (marca registrada) TPO (fabricado por BASF)

Iniciador de fotopolimerización 2: 2-[4-(metiltio)benzoil]-2-(4-morfolinil)propano "IRGACURE" (marca registrada) 907 (fabricado por BASF)

30 Sensibilizador 1: 4,4-bis(dietilamino)benzofenona (fabricada por Hodogaya Chemical Co., Ltd.)

Pigmento corporal: "MICROACE" (marca registrada) P-3 (fabricado por Nippon Talc Co., Ltd.)

35 Inhibidor de polimerización: p-metoxifenol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

Dispersante de pigmento: "Disperbyk" (marca registrada) 111 (fabricado por BYK-Chemie)

Aditivo: acrilato de laurilo (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

40 Cera: "KTL" (marca registrada) 4N (fabricada por Kitamura Limited)

<Medición del peso molecular promedio en peso>

45 El peso molecular promedio en peso de la resina fue el valor medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) usando tetrahidrofurano como fase móvil. La GPC usó HLC-8220 (fabricado por Tosoh Corporation), las columnas usaron TSKgel Super HM-H (fabricado por Tosoh Corporation), TSK gelSuperHM-H (fabricado por Tosoh Corporation) y TSK gel Super H2000 (fabricado por Tosoh Corporation) que se conectaron en este orden, y la detección de RI usó un detector de RI integrado en la GPC descrita anteriormente. La curva de calibración se trazó usando un material de referencia de poliestireno, y se calculó el peso molecular promedio en peso de la muestra. El método para preparar la muestra es tal como sigue. La muestra se diluyó con tetrahidrofurano para alcanzar la concentración del 0,25 % en masa, la disolución diluida se agitó con un rotor de mezcla (MIX-ROTAR VMR-5, fabricado por AS ONE Corporation) durante 5 minutos a 100 rpm, se filtró a través de un filtro de 0,2 μm (Z227536-100EA, fabricado por SIGMA), y el filtrado se usó como muestra. Las condiciones de medición son tal como sigue; el volumen de inyección fue de 10 μl , el tiempo de análisis fue de 30 minutos, la velocidad de flujo fue de 0,4 ml/min y la temperatura de la columna fue de 40 $^{\circ}\text{C}$.

<Medición de la composición elemental de la superficie de la película y la concentración de elemento nitrógeno>

60 Las condiciones de medición para la composición elemental de la superficie de la película usando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) son tal como sigue.

Aparato: Quantera SXM (ULVAC-PHI, Incorporated)

65 Rayos X de excitación: Al $K\alpha_{1,2}$ monocromático, línea (1486,6 eV)

Salida de rayos X: 51,5 W

Diámetro de los rayos X: 200 µm

5 Ángulo de escape fotoelectrónico (inclinación del detector con respecto a la superficie de la película): 45°

El resultado obtenido por XPS se sometió a suavizado y corrección de abscisas usando un filtro de suavizado de nueve puntos en condiciones en las que el pico principal de C1s era de 284,6 eV. La concentración promedio de elemento nitrógeno en la superficie de la película se midió mediante el análisis XPS y el procesamiento de datos.

10

<Tratamiento de superficie de la película>

El tratamiento de superficie de la película se llevó a cabo en una atmósfera de un gas de suministro ajustado según las siguientes condiciones usando un aparato de tratamiento de efecto corona que puede ajustar la atmósfera del gas de suministro. Según las condiciones del tratamiento de efecto corona, la distancia electrodo-película fue de 1 mm, la velocidad de transferencia de película fue de 100 m/min y la energía eléctrica de aplicación fue de 3600 J/m².

15

<Atmósfera de gas de suministro durante el tratamiento de superficie>

20

La atmósfera de gas mixto para llevar a cabo el tratamiento de efecto corona fue cualquiera de las siguientes condiciones de tratamiento 1 a 10. En las siguientes atmósferas de gas mixto, otros gases excluyendo nitrógeno, dióxido de carbono y oxígeno están por debajo del límite de detección, y se registraron las proporciones (% en volumen) de nitrógeno y dióxido de carbono con el total de nitrógeno y dióxido de carbono al 100 % en volumen.

25

Condiciones de tratamiento 1: gas mixto compuesto por el 90 % en volumen de nitrógeno y el 10 % en volumen de dióxido de carbono con una concentración de oxígeno residual del 0,01 % en volumen y una humedad relativa del 0,03 % de HR o menos

30

Condiciones de tratamiento 2: gas mixto compuesto por el 99,2 % en volumen de nitrógeno y el 0,8 % en volumen de dióxido de carbono con una concentración de oxígeno residual del 0,01 % en volumen y una humedad relativa del 0,03 % de HR o menos

35

Condiciones de tratamiento 3: gas mixto compuesto por el 95 % en volumen de nitrógeno y el 5 % en volumen de dióxido de carbono con una concentración de oxígeno residual del 0,01 % en volumen y una humedad relativa del 0,03 % de HR o menos

40

Condiciones de tratamiento 4: gas mixto compuesto por el 80 % en volumen de nitrógeno y el 20 % en volumen de dióxido de carbono con una concentración de oxígeno residual del 0,01 % en volumen y una humedad relativa del 0,03 % de HR o menos

45

Condiciones de tratamiento 5: gas mixto compuesto por el 55 % en volumen de nitrógeno y el 45 % en volumen de dióxido de carbono con una concentración de oxígeno residual del 0,01 % en volumen y una humedad relativa del 0,03 % de HR o menos

50

Condiciones de tratamiento 6: gas mixto compuesto por el 90 % en volumen de nitrógeno y el 10 % en volumen de dióxido de carbono con una concentración de oxígeno residual del 0,1 % en volumen y una humedad relativa del 0,03 % de HR o menos

55

Condiciones de tratamiento 7: gas mixto compuesto por el 99,9 % en volumen de nitrógeno y el 0,1 % en volumen de dióxido de carbono con una concentración de oxígeno residual del 0,01 % en volumen y una humedad relativa del 0,03 % de HR o menos

60

Condiciones de tratamiento 8 (comparativas): gas mixto compuesto por el 40 % en volumen de nitrógeno y el 60 % en volumen de dióxido de carbono con una concentración de oxígeno residual del 0,01 % en volumen y una humedad relativa del 0,03 % de HR o menos

65

Condiciones de tratamiento 9 (comparativas): gas mixto compuesto por el 90 % en volumen de nitrógeno y el 10 % en volumen de dióxido de carbono con una concentración de oxígeno residual del 0,3 % en volumen y una humedad relativa del 0,03 % de HR o menos

Condiciones de tratamiento 10 (comparativas): atmósfera de aire (comparativa)

<Película que va a tratarse>

65

Película 1: una película de poliéster "LUMIRROR" (marca registrada) S10 (fabricada por Toray Industries, Inc.)

ES 2 980 933 T3

recubierta con una resina de copolímero de uretano acrílico mediante recubrimiento con cuchilla, la concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película es del 3,0 % en átomos, y el grosor de la película es de 20 μm .

5 Película 2: una película de poliamida "EMBLEM" (marca registrada) ON (fabricada por Unitika, Ltd.) recubierta con poliuretano a base de poliéster mediante recubrimiento con cuchilla, la concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película es del 5,0 % en átomos, y el grosor de la película es de 15 μm .

10 Película 3: una película de poliéster "LUMIRROR" (marca registrada) S10 (fabricada por Toray Industries, Inc.) recubierta con una mezcla de un compuesto de melamina y una resina de poliéster mediante recubrimiento con cuchilla, la concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película es del 1,0 % en átomos, y el grosor de la película es de 20 μm .

15 Película 4: junto con una materia prima de polipropileno predeterminada, se añadió monoestearato de estearil dietanolamina en la proporción descrita a continuación (entrada, % en masa) a la materia prima de polipropileno (100 % en masa), se extruyó en estado fundido a 280 °C, se expulsó en forma de una lámina desde una boquilla que tiene un puerto de expulsión en forma de hendidura, y se moldeó bajo enfriamiento en un tambor de enfriamiento con una temperatura superficial de 30 °C, obteniendo así una lámina sin estirar. Posteriormente, la lámina sin estirar así obtenida se precalentó y luego se estiró cinco veces a 135 °C en una dirección longitudinal para preparar una película orientada uniaxialmente. La película orientada uniaxialmente así obtenida se estiró diez veces en una dirección de anchura en un tensor calentado a 160 °C, se trató térmicamente a 150 °C mientras se permitía la relajación en la dirección de anchura de varios por ciento para fabricar una película de polipropileno estirada biaxialmente, un lado se sometió a tratamiento de efecto corona en las condiciones de tratamiento 10, y después se recogió la película. El grosor de las películas fue de 20 μm , y las concentraciones de elemento nitrógeno en la superficie de la película se describen a continuación.

Película 4-1: entrada 1,0 % en masa, concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película 2,0 % en átomos

30 Película 4-2: entrada 0,5 % en masa, concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película 1,0 % en átomos

Película 4-3: entrada 2,0 % en masa, concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película 4,0 % en átomos

35 Película 4-4: entrada 3,0 % en masa, concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película 6,0 % en átomos

40 Película 4-5: entrada 0,1 % en masa, concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película 0,2 % en átomos (comparativa)

45 Película 5: una película de polipropileno "TORAYFAN" (marca registrada) 2500 (Toray Industries, Inc.) que tenía un grosor de película de 15 μm se sometió a tratamiento de efecto corona en las siguientes condiciones, obteniendo así las películas que tenían las concentraciones de elemento nitrógeno en las superficies de la película enumeradas a continuación.

Película 5-1: condiciones de tratamiento 1, concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película 0,9 % en átomos

50 Película 5-2: condiciones de tratamiento 2, concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película 1,0 % en átomos

Película 5-3: condiciones de tratamiento 3, concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película 0,95 % en átomos

55 Película 5-4: condiciones de tratamiento 4, concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película 0,8 % en átomos

60 Película 5-5: condiciones de tratamiento 5, concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película 0,6 % en átomos

Película 5-6: condiciones de tratamiento 6, concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película 0,5 % en átomos

65 Película 5-7: condiciones de tratamiento 7, concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película

1,0 % en átomos

Película 5-8: condiciones de tratamiento 8, concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película 0,3 % en átomos (comparativa)

5

Película 5-9: condiciones de tratamiento 9, concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película 0,2 % en átomos (comparativa)

10

Película 5-10: condiciones de tratamiento 10, concentración de elemento nitrógeno en la superficie de la película 0,0 % en átomos (comparativa)

<Sensibilidad>

15

Para las películas de los ejemplos 1 a 33 y los ejemplos comparativos 1 a 4, se montaron 0,1 g de la tinta de los ejemplos 1 a 33 y los ejemplos comparativos 1 a 4 mostrados en las tablas 1 a 8 en el rodillo de un probador de RI (PI-600, fabricado por Tester Sangyo Co., Ltd.), se transfirió a las películas y luego se irradió con luz UV a una velocidad de cinta transportadora de 0 a 150 m/minuto usando un aparato de irradiación UV fabricado por USHIO Inc. (120 W/cm, equipado con una lámpara de haluro metálico de presión ultraalta). Después de curar completamente la tinta sobre el material impreso, se determinó la velocidad de la cinta transportadora cuando la película curada con tinta no se desprendió, incluso se unió una cinta adhesiva de celofán ("CELLOTAPE" (marca registrada) n.º 405) a la película curada con tinta y se liberó de la misma. Cuanto más rápida sea la velocidad de la cinta transportadora, mayor será la sensibilidad porque la tinta se cura con una menor cantidad de dosis de exposición. Cuando la velocidad de la cinta transportadora fue inferior a 90 m/minuto, la sensibilidad se calificó como insuficiente, cuando fue de 90 m/minuto o más y menos de 120 m/minuto, la sensibilidad se calificó como buena, y cuando fue de 120 m/minuto o más, la sensibilidad se calificó como muy buena porque la tinta es aplicable a máquinas de impresión UV que ahorran energía.

20

25

<Transferibilidad>

30

Usando la tinta y las películas de los ejemplos de referencia 1 a 3, los ejemplos 4 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 4, se midió por adelantado el peso de la película, se montaron 0,1 g de la tinta en el rodillo de un probador de RI (PI-600, fabricado por Tester Sangyo Co., Ltd.), se transfirió a la película, y después se midió el peso de la tinta transferida a la película, se determinó la tasa de transferencia desde el rodillo, evaluando así la transferibilidad de la tinta. Cuando la tasa de transferencia de tinta fue inferior al 10 % en masa, la capacidad de transferencia se calificó como insuficiente, cuando la tasa de transferencia fue del 10 % en masa o más e inferior al 12 % en masa, la capacidad de transferencia se calificó como buena, y cuando la tasa de transferencia fue del 12 % en masa o más, la capacidad de transferencia se calificó como muy buena.

35

40

<Resistencia al desprendimiento>

Se llevaron a cabo el ensayo de resistencia al desprendimiento y la evaluación de la película curada con tinta sobre el material impreso según el número de especificaciones de la norma JIS K 6854-2: 1999, nombre de la especificación: Adhesive-Peel Adhesion Strength Test Method-Part 2: 180º Peeling. Usando la tinta y las películas de los ejemplos 1 a 33 y los ejemplos comparativos 1 a 4, se colocaron 0,1 de la tinta sobre el rodillo de un probador de RI (PI-600, fabricado por Tester Sangyo Co., Ltd.), se transfirió a una película, y luego la tinta se curó usando un dispositivo de irradiación UV fabricado por USHIO Inc. (120 W/cm, lámpara de haluro metálico de presión ultraalta: uno) a una velocidad de cinta transportadora de 50 m/minuto, elaborando así un material impreso. Se unió una película laminada recubierta con un adhesivo de 2 paquetes (LX-500/KR-90S: fabricado por DIC Corporation) a la superficie del material impreso, y se dejó reposar en un horno a 60 °C durante 60 minutos para el curado, haciendo así una muestra para la evaluación de la resistencia al desprendimiento. La muestra se cortó con un cortador a una anchura de 15 mm, y se midió la resistencia al desprendimiento entre el material impreso y la película. La medición usó un medidor de tracción, y se llevó a cabo un ensayo de desprendimiento a 180º a una velocidad de carga de 100 mm/minuto. Cuando la resistencia al desprendimiento fue inferior a 1 N/15 mm, la adhesividad se calificó como bastante insuficiente, cuando fue inferior a 1 N/15 mm o más e inferior a 3 N/15 mm, la adhesividad se calificó como insuficiente, cuando es de 3 N/15 mm o más e inferior a 5 N/15 mm, la adhesividad se calificó como buena, cuando 5 N/15 mm o más, la adhesividad se calificó como muy buena.

45

50

55

[Ejemplo de referencia 1 (que no forma parte de la presente invención)]

60

La composición de tinta mostrada en la tabla 1 se pesó y se amasó tres veces usando un molino de tres rodillos "EXAKT" (marca registrada) M-80S (fabricado por EXAKT Technologies, Inc.) con la escala de separación de los rodillos del aparato ajustada a 1, y a una velocidad de rotación de 400 rpm.

65

La sensibilidad de la tinta así producida fue de 120 m/minuto en cuanto a velocidad de la cinta transportadora, de modo que la sensibilidad fue muy buena. La tasa de transferencia fue del 11,3 % en masa, de modo que la

capacidad de transferencia fue buena. La resistencia al desprendimiento fue de 3,8 N/15 mm, de manera que la adhesividad a una película también fue buena.

[Ejemplos de referencia 2 y 3 (que no forman parte de la presente invención)]

5 Se llevó a cabo el experimento de impresión, y se evaluaron la sensibilidad, transferibilidad, adhesividad a la película de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, excepto que el tipo de película se cambió a 2 y 3.

10 La sensibilidad de la tinta así producida fue de 120 m/minuto en cuanto a velocidad de la cinta transportadora, y ambos ejemplos se clasificaron como muy buenos. La tasa de transferencia de ambos ejemplos fue del 10 % en masa o más, de modo que su capacidad de transferencia fue buena. La resistencia al desprendimiento de ambas muestras fue de 3 N/15 mm o más, de manera que su adhesividad a una película fue buena.

15 La composición de los componentes usados en los ejemplos de referencia 2 y 3 y los resultados de las evaluaciones se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

Tabla 1

20

		Ejemplo de ref.		
		1	2	3
Composición (% en masa)	Pigmento	17,8	17,8	17,8
	Resina 1	11,8	11,8	11,8
	(Met)acrilato de hidroxilo 1	53,3	53,3	53,3
	Pigmento corporal	2,0	2,0	2,0
	Iniciador de fotopolimerización 1	7,0	7,0	7,0
	Inhibidor de polimerización	0,1	0,1	0,1
	Dispersante de pigmentos	3,0	3,0	3,0
	Aditivo	4,0	4,0	4,0
	Cera	1,0	1,0	1,0
Película	Tipo de película (n.º)	1	2	3
	Condiciones del tratamiento de efecto corona	-	-	-
	Concentración de elemento nitrógeno (% en átomos)	3,0	5,0	1,0
Evaluación	Sensibilidad [velocidad de cinta transportadora (m/minuto)]	120	120	120
	Razón de transferencia (% en masa)	11,3	11,5	11,2
	Resistencia al desprendimiento (N/15 mm)	3,8	4,2	3,6

[Ejemplos 4 a 7]

25 Se llevó a cabo el experimento de impresión, y se evaluaron la sensibilidad, transferibilidad, adhesividad a la película de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, excepto que el tipo de película se cambió de 4-1 a 4-4.

30 La sensibilidad de la tinta así producida fue de 120 m/minuto en cuanto a velocidad de la cinta transportadora, y todos los ejemplos se clasificaron como muy buenos. En el ejemplo 7 que usa la película 4-4 con una entrada de monoestearato de estearil dietanolamina del 3,0 % en masa, la tasa de transferencia tendía a disminuir, pero las tasas de transferencia en los ejemplos 4 a 7 eran del 10 % en masa o más, de modo que su capacidad de transferencia era buena. La resistencia al desprendimiento de todos los ejemplos fue de 3 N/15 mm o más, de modo que su adhesividad a una película fue buena.

35 La composición de los componentes usados en los ejemplos 4 a 7 y los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

		Ejemplo			
		4	5	6	7
Composición (% en masa)	Pigmento	17,8	17,8	17,8	17,8
	Resina 1	11,8	11,8	11,8	11,8
	(Met)acrilato de hidroxilo 1	53,3	53,3	53,3	53,3
	Pigmento corporal	2,0	2,0	2,0	2,0
	Iniciador de fotopolimerización 1	7,0	7,0	7,0	7,0
	Inhibidor de polimerización	0,1	0,1	0,1	0,1
	Dispersante de pigmentos	3,0	3,0	3,0	3,0
	Aditivo	4,0	4,0	4,0	4,0
	Cera	1,0	1,0	1,0	1,0
Película	Tipo de película (n.º)	4-1	4-2	4-3	4-4
	Condiciones del tratamiento de efecto corona	10	10	10	10
	Concentración de elemento nitrógeno (% en átomos)	2,0	1,0	4,0	6,0
Evaluación	Sensibilidad [velocidad de cinta transportadora (m/minuto)]	120	120	120	120
	Razón de transferencia (% en masa)	11,8	11,5	11,0	10,2
	Resistencia al desprendimiento (N/15 mm)	4,1	3,1	4,3	4,4

[Ejemplo comparativo 1]

5 Se llevó a cabo el experimento de impresión, y se evaluaron la sensibilidad, transferibilidad, adhesividad a la película de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, excepto que el tipo de película se cambió a 4-5. La sensibilidad de la tinta así producida fue de 120 m/minuto en cuanto a velocidad de la cinta transportadora, y se calificó como muy buena. Adicionalmente, la tasa de transferencia fue del 11,8 % en masa, de modo que la capacidad de transferencia fue buena. Sin embargo, la resistencia al desprendimiento fue de 2,1 N/15 mm, de manera que la resistencia al desprendimiento fue insuficiente.

10

[Ejemplo comparativo 2]

15 Se llevó a cabo el experimento de impresión, y se evaluaron la sensibilidad, transferibilidad, adhesividad a la película de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, excepto que el tipo de película se cambió a 5-8. La sensibilidad de la tinta así producida fue de 120 m/minuto en cuanto a velocidad de la cinta transportadora, y se calificó como muy buena. Adicionalmente, la tasa de transferencia fue del 11,6 % en masa, de modo que la capacidad de transferencia fue buena. Sin embargo, la resistencia al desprendimiento fue de 2,3 N/15 mm, de modo que la adhesividad a una película fue insuficiente.

20 [Ejemplo comparativo 3]

25 Se llevó a cabo el experimento de impresión, y se evaluaron la sensibilidad, transferibilidad, adhesividad a la película de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, excepto que el tipo de película se cambió a 5-9. La sensibilidad de la tinta así producida fue de 120 m/minuto en cuanto a velocidad de la cinta transportadora, y se calificó como muy buena. Adicionalmente, la tasa de transferencia fue del 10,9 % en masa, de modo que la capacidad de transferencia fue buena. Sin embargo, la resistencia al desprendimiento fue de 1,8 N/15 mm, de modo que la adhesividad a una película fue insuficiente.

30 [Ejemplo comparativo 4]

35 Se llevó a cabo el experimento de impresión, y se evaluaron la sensibilidad, transferibilidad, adhesividad a la película de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, excepto que el tipo de película se cambió a 5-10. La sensibilidad de la tinta así producida fue de 120 m/minuto en cuanto a velocidad de la cinta transportadora, y se calificó como muy buena. Sin embargo, la tasa de transferencia fue del 9,2 % en masa, de modo que la capacidad de transferencia fue insuficiente. Adicionalmente, la resistencia al desprendimiento fue de 0,8 N/15 mm, de manera que la adhesividad a una película fue notablemente insuficiente.

40

La composición de los componentes usados en los ejemplos comparativos 1 a 4 y los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

		Ejemplo comparativo			
		1	2	3	4
Composición (% en masa)	Pigmento	17,8	17,8	17,8	17,8
	Resina 1	11,8	11,8	11,8	11,8
	(Met)acrilato de hidroxilo 1	53,3	53,3	53,3	53,3
	Pigmento corporal	2,0	2,0	2,0	2,0
	Iniciador de fotopolimerización 1	7,0	7,0	7,0	7,0
	Inhibidor de polimerización	0,1	0,1	0,1	0,1
	Dispersante de pigmentos	3,0	3,0	3,0	3,0
	Aditivo	4,0	4,0	4,0	4,0
	Cera	1,0	1,0	1,0	1,0
Sustrato de película	Tipo de película (n.º)	4-5	5-8	5-9	5-10
	Condiciones del tratamiento de efecto corona	10	8	9	10
	Concentración de elemento nitrógeno (% en átomos)	0,2	0,3	0,2	0,0
Evaluación	Sensibilidad [velocidad de la cinta transportadora (m/minuto)]	120	120	120	120
	Razón de transferencia (% en masa)	11,8	11,6	10,9	9,2
	Resistencia al desprendimiento (N/15 mm)	2,1	2,3	1,8	0,8

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para producir un material impreso mediante impresión de tinta sobre una película, que comprende usar una película que tiene una concentración de elemento nitrógeno del 0,5 al 10,0 % en átomos en la superficie de la película, en el que dicha concentración se determina según espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, e irradiar con un rayo de energía activa después de la impresión, en el que la película se prepara mezclando un compuesto de éster de amina en una película, y se ha tratado mediante efecto corona en una atmósfera de aire, y en el que la tinta comprende una resina que tiene un grupo ácido.
- 10 2. Método para producir un material impreso según la reivindicación 1, en el que la tinta es tinta de impresión curable por rayos de energía activa que incluye un pigmento (a), una resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) y un (met)acrilato (c).
- 15 3. Método para producir un material impreso según la reivindicación 2, en el que la resina que tiene un grupo insaturado etilénico (b) tiene un grupo carboxilo, y su índice de acidez es de 30 mg de KOH/g o más y de 250 mg de KOH/g o menos.
- 20 4. Método para producir un material impreso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 3, en el que el (met)acrilato (c) de la tinta presenta un esqueleto alicíclico o un esqueleto alifático con un número de carbonos de 6 a 18.
- 5 5. Método para producir un material impreso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 3, en el que el (met)acrilato (c) de la tinta tiene tanto un esqueleto de colofonia como un grupo hidroxilo.
- 25 6. Método para producir un material impreso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la tinta comprende además un iniciador de fotopolimerización (d).
- 30 7. Método para producir un material impreso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el rayo de energía activa es una línea brillante con una longitud de onda de 350 a 420 nm emitida desde un diodo emisor de luz.
8. Método para producir un material impreso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el rayo de energía activa es un haz de electrones.
- 35 9. Método para producir un material impreso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende imprimir la tinta sobre la película usando una placa de impresión offset.

FIG. 1

SISTEMA DE ROLLO A ROLLO

