

MÉTODO DE ATRAPAMIENTO EN HÚMEDO

REFERENCIA CRUZADA A LAS SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica la prioridad a la
5 Solicitud Provisional Estadounidense No. 62/467,859,
presentada el 7 de Marzo de 2017, Solicitud Provisional
Estadounidense No. 62/512,791, presentada el 31 de Mayo de
2017, y Solicitud Provisional Estadounidense No. 62/541,838,
presentada el 7 de Agosto de 2017, cada una de las cuales es
10 incorporada en la presente en su totalidad.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a la impresión de
capas múltiples de tintas y/o recubrimientos sobre un
sustrato. La presente invención está particularmente
15 relacionada con un método de atrapamiento en húmedo de
impresión o aplicar capas múltiples de tintas y/o
recubrimientos sobre un sustrato. La presente invención
también se refiere a preparar artículos laminados usando el
método de atrapamiento en húmedo de la presente invención.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

A menudo es necesario imprimir sustrato con capas
múltiples de tintas y/o recubrimientos. Cuando se san tintas
y/o recubrimientos curables por energía, típicamente cada
capa es curada antes de que la siguiente capa sea
25 sobreimpresa.

Muchas tintas y/o recubrimientos curables por energía deben contener fotoiniciadores para permitir la cura adecuada. Sin embargo, existen desventajas de usar fotoiniciadores. Por ejemplo, el residuo del fotoiniciador
5 dejado después de la cura puede comprometer la resistencia del solvente de la tinta curada o recubrimiento actuando como un plastificador. Además, en artículos envasados, tales como farmacéuticos o cosméticos, el fotoiniciador sin reaccionar o fragmentos de fotoiniciador pueden migrar a través del
10 sustrato impreso, y contaminar el producto contenido en este. Los fotoiniciadores también son costosos.

En un esfuerzo para reducir la cantidad de fotoiniciadores usados en impresión de tintas y/o recubrimientos curables por calor, varios grupos han
15 intentado hacer polímeros curables por energía "auto-iniciadores" para ser usados como el aglutinante en las tintas o recubrimientos. A la fecha, aunque ha habido algunos desarrollos interesantes, ninguna de las soluciones propuestas es adecuada para lograr las propiedades de
20 resistencia necesarias, etc., después de la cura requerida de artículos preparados con capas múltiples de tintas y/o recubrimientos.

El documento CN 105017487 describe un poliuretano de siloxano preparado a partir de diol de poliéster con un
25 agente de acoplamiento de silano y un catalizador de estaño

que generará radicales libres y activará polimerización de enlace doble bajo radiación UV. No es claro cómo el sistema generará radicales libres, y el mecanismo puede actualmente ser térmico.

5 Se ha mostrado que un sistema reticulado puede ser construido cuando los electrolitos de 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIMBF) y partículas de TiO_2 son activadas por luz UV (Xinhua Liu, Bin He, Haifeng Tang & Qigang Wang.
10 Tough nanocomposite ionogel-based actuator exhibits robust performance. *Scientific Reports*, **4**:6673 (2014)). El HEMA es un acrilato, BMIMBF es un líquido iónico, y el TiO_2 es evidentemente la fuente de los radicales libres. Por lo tanto, típicamente, el TiO_2 , como la fuente de radicales
15 libres, funciona como el fotoiniciador.

Se ha mostrado que el cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM]Cl), hidroxietil metacrilato (HEMA), quitosán, y agua, pueden ser disueltos entre sí y reticulados bajo luz UV (Xinhua Liu, Dongbei Wu, Huanlei Wang and Qigang
20 Wang. Self-recovering tough gel electrolyte with adjustable supercapacitor performance. *Advanced Materials*, 26(25):4370-4375 (2014)). Se supone que los radicales UV se forman como divisiones de luz UV [EMIM]Cl para formar aniones de cloruro. De este modo, el [EMIM]Cl funciona como el fotoiniciador.

25 Se describe otro ejemplo de un sistema

supuestamente auto-iniciado Li Dan, Guo Wenxun, Gao Peng and Wen Annan ("A Novel Self-initiated Waterborne UV Curable System", *Petrochemical Technology*, Volumen 42, Edición 4, Páginas 435-440 Journal 2013). Un polímero catalizado con
5 cloruro de estaño de tribromoanilina y tribromofenil maleimida muestran propiedades de curación UV. El fotoiniciador se desconoce y no parece estar presente, pero también no existe indicación de que el material no hace más curarse así mismo cuando se expone a UV.

10 Una resina macromolecular anfifílica de curación UV y auto-iniciada se describe en el documento CN 101914175. Las cumarinas que contienen hidroxilo o amino se hacen reaccionar con isocianatos con dilaurato de dibutil estaño como el catalizador a una relación molar 1:1. El producto es entonces
15 acrilado usando varios monómeros en relaciones específicas con azobisisobutironitrilo usado como el iniciador. El polímero resultante se curará después de la exposición a luz UV. Las cumarinas que son usadas incluyen 4-Hidroxilo, 3-Amino, 3-Fenilo-7-Amino, 7-Metilo-4-Hidroxilo, 4-EtOXi-7-Hidroxilo,
20 6,8-Dicloro-7-Hidroxilo, y 6-Amino-3,4-Benzo.

Yuan Hua, Guo Wenxun, and Gao Peng discuss self-initiated UV curing polymers ("Synthesis of a Self-Initiated UV-curing Polymer", *Applied Chemical Industry*, Volume 40, Edición 7, Páginas 1180-1182, 1204; Journal 2011). Se produjo
25 un copolímero de poliéster-urea no saturado que curará a una

buena dureza durante 30-60 segundos de exposición a UV. Los componentes incluyen propilenglicol, urea, anhídrido ftálico, anhídrido maleico y ácido sebácico. De manera interesante, el desempeño de curación óptimo ocurre a un valor de ácido de 50 y un contenido de urea de 4%-5%.

Otros ejemplos de redes de poliéster curables por UV auto-iniciados se discuten por GI. Ozturk, M. Zhang, and T.E. Long ("Self-Initiating UV-Curable Polyester Networks", *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, Volumen 50, Edición 2, Páginas 627-628. Journal 2009). Se examinaron los mecanismos de fotólisis seguido por Adición Michael de los fragmentos para formar una red de gel interpenetrada. (Esto también se presentó como un documento en el 2009 ACS National Meeting in Washington, DC.)

DeSousa y Khudyakov describen oligómeros de amideimida curables por UV ("Ultraviolet UV-Curable Amideimide Oligomers", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Volumen 45, Edición 19, Páginas 6413-6419, Journal 2006). El resumen se adjunta en su totalidad: Se prepararon dos mezclas de oligómeros curables por UV, con base en una reacción de anhídridos cíclicos con acrilato ω -hidroxisustituido y con diisocianato de isoforona (IPDI). Los anhídridos cíclicos usados fueron dianhídrido de ácido bencen-1,2,4,5-tetracarboxílico (PMDA) y dianhídrido de benzofenona-3,3',4,4'-tetracarboxílico (BTDA). Los dos

oligómeros fueron poli(imidesamida). El oligómero a base de BTDA se reportó por ser auto-iniciador (es decir, no requiere una adición de cualquier fotoiniciador para ser curado por luz UV). Esta propiedad es aparentemente para la presencia de un fragmento de benzofenona en la estructura de BTDA. El oligómero preparado con BTDA también puede servir como un fotoiniciador para otros oligómeros de acrilato y/o metacrilato de curación inducida con luz UV de radical libre. Sin embargo, con el fin de utilizar el material auto-iniciador con el fin de curar otros materiales que no lo son, en y de los mismos, sensibles a la luz UV, el material debe ser íntimamente mezclado con ellos en la misma capa del material.

S.D. Mihalic y P. Mills describen cura profunda de un polímero usando radiación de superficie ("Deep Section Polymerization Initiated by Surface Radiation, Part 1 Monomers", *RadTech Report*, Volumen 13, Edición 2, Páginas 28-32, Journal 1999). Usando iniciadores de peróxido (térmicos) con aceleradores de amina en un sistema acrílico que contiene fotoiniciadores típicos, produce bastante de un efecto térmico después de breve exposición a la irradiación UV de la superficie que la cura completa puede ocurrir aún en áreas que no están en la línea de visión de la luz UV. La cura secundaria se declara por ser no direccional. Esto no es predictivo de la invención actual debido a que una capa única

de recubrimiento se usa y, como en los ejemplos previos, no existe capa sin fotoiniciador en esta.

El documento US 6,245,827 describe un producto de resina líquida que tiene buena cura completa. Esto se realiza
5 utilizando epóxidos cicloalifáticos, caprolactonas, un fotoiniciador catiónico y después un "acelerador" que consiste de un fotoiniciador de alfa-hidroxi-cetona de tipo radical libre estándar (específicamente Darocur 1173 o Irgacure 184) y generadores de radical libre térmicos de
10 peróxido orgánico típico (Lupersol). Se afirma que el alfa-hidroxi-cetona reduce el fragmento de sal del fotoiniciador catiónico desintegrado para generar el calor de reacción requerido para descomponer el peróxido orgánico. Esto es un mecanismo de cura dual convencional.

15 La búsqueda para polímeros de curación UV auto-iniciados también ha sido un esfuerzo académico ("Advances In light-induced polymerizations: I. Shadow cure in free radical photopolymerizations, II. Experimental and modeling studies of photoinitiator systems for effective polymerizations with
20 LEDs." Copyright 2012 Hajime Kitano. University of Iowa. Este disertación está disponible en Iowa Research Online: <http://ir.uiowa.edu/etd/4866>).

El documento US 7,214,725 describe una serie de materiales de acrilato que también pueden participar en las
25 adiciones de Michael. Mientras esta patente es a menudo

citada, se debe notar que específicamente no pretende trabajar sin el uso de fotoiniciador en situaciones de exposición UV, sino preferiblemente a niveles fotoiniciadores significativamente inferiores.

5 La tecnología de resina para el documento US 7,214,725 se basa en las patentes de síntesis US 5,945,489 y US 6,025,410 (mismos autores y fecha de prioridad). Estas patentes supuestamente describen oligómeros líquidos que contienen insaturación los cuales pueden ser reticulados
10 usando luz ultravioleta sin agregar fotoiniciadores costosos. Sin embargo, la curación para la prueba del concepto se logró usando 1.0% de Irgacure 500 en ambos casos (CAS 118690-08-07, en sí una mezcla de 1-benzoilciclohexanol también denominado Irgacure 184 CAS 947-19-3 y Benzofenona CAS 119-61-9).
15 Irgacure 500 es más ciertamente un fotoiniciador. La tecnología no es verdaderamente auto-iniciadora ni es, de ninguna manera, libre de fotoiniciador.

De este modo, permanece una necesidad de un método más eficiente, redituable de impresión de capas múltiples de
20 tintas y/o recubrimientos sobre un sustrato.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un método para imprimir capas múltiples de tintas y/o recubrimientos sobre un sustrato. Se describe un método de atrapamiento en húmedo
25 usando principalmente tintas y recubrimientos curables por

energía. El método es adecuado para métodos de recubrimiento/tinta de pasta (por ejemplo, impresión offset) así como también métodos de recubrimiento/tinta líquidos (por ejemplo, flexografía). La presente invención también
5 proporciona un método de impresión de un sustrato poroso en donde el poro es sellado con una capa de recubrimiento de imprimación curada antes de realizar el método de atrapamiento en húmedo de la presente invención.

En un aspecto, la presente invención proporciona un
10 método de atrapamiento en húmedo para preparar un artículo impreso, que comprende:

proporcionar un sustrato;

aplicar al sustrato una o más capas de recubrimiento o tinta curables por energía (A) que contienen
15 uno o más fotoiniciadores;

aplicar al sustrato una o más capas de recubrimiento o tinta curables por energía (B) que no contienen fotoiniciadores; y

curar todas las capas de recubrimiento y/o tintas
20 simultáneamente al final de la corrida de impresión;

en donde una o más de las capas de tinta o recubrimiento curables por energía pueden ser un recubrimiento de imprimación; y

en donde una o más de las capas de tinta o
25 recubrimiento curables por energía pueden ser una capa

superior;

siempre que al menos una de las capas de tinta o recubrimiento contenga uno o más fotoiniciadores.

En otro aspecto, la presente invención proporciona
5 un método de impresión de un sustrato poroso, que comprende:

proporcionar un sustrato poroso;

aplicar un recubrimiento curable por energía (C);

curar el recubrimiento curable por energía (C);

aplicar una o más capas de tinta o recubrimiento
10 curables por energía (A) y/o (B) en la parte superior del
recubrimiento curado (C);

en donde una o más de las capas de tinta o
recubrimiento curables por energía son una capa de tinta o
recubrimiento curable por energía (B) que no contiene
15 fotoiniciador;

aplicar una capa de recubrimiento curable por UV
(A), la cual es una capa superior que contiene uno o más
fotoiniciadores; y

curar la capa superior y capas de tinta o
20 recubrimiento subyacentes y de capa superior simultáneamente.

En otro aspecto, la presente invención proporciona
un método de atrapamiento en húmedo para preparar un artículo
laminado, que comprende:

proporcionar un primer sustrato y un segundo
25 sustrato, en donde al menos uno del primero o segundo

sustrato es transparente a la radiación UV;

aplicar una o más capas de recubrimiento o tinta curables por energía (A) que contienen uno o más fotoiniciadores con al menos uno del primer sustrato o el
5 segundo sustrato;

aplicar una o más capas de recubrimiento o tinta curables por energía (B) que no contienen fotoiniciadores con al menos uno del primer sustrato o el segundo sustrato;

laminar el primero y segundo sustratos cara húmeda
10 a cara húmeda, o cara seca a cara húmeda; y

curar las capas de tinta o recubrimiento curable por energía simultáneamente a través del sustrato que es transparente a la radiación UV.

En ciertas modalidades, la presente invención
15 proporciona un sustrato que comprende capas múltiples de tintas y/o recubrimientos impresos de conformidad con los métodos de la presente invención.

En otras modalidades, la presente invención proporciona artículos que comprenden los sustratos preparados
20 por los métodos de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Se entiende que la descripción general anterior y la siguiente descripción detallada son ejemplares y explicatorias solamente, y no son restrictivas de cualquier
25 materia objeto reivindicada.

A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente tienen el mismo significado como se entiende comúnmente por uno de habilidad en la técnica a la cual pertenece la invención.

5 Todas las patentes, solicitudes de patente, solicitudes y publicaciones publicadas, sitios de red y otros materiales publicados referidos a través de la descripción completa de la presente, a menos que se indiquen de otro modo, son incorporados por referencia en su totalidad para cualquier
10 propósito.

La presente invención proporciona un método mejorado para impresión de sustratos y artículos con capas múltiples de tintas y/o recubrimientos. Se describe un método de atrapamiento en húmedo de impresión. El método de la
15 presente invención es particularmente adecuado para tintas y recubrimientos curables por energía. La presente invención también proporciona un método para preparar sustratos de laminación por capas de tinta y/o recubrimiento de atrapamiento en húmedo en la cara de cada sustrato en
20 contacto con el otro sustrato.

El método es igualmente aplicable a métodos de tinta/recubrimiento de pasta (por ejemplo, impresión offset) como es para métodos de tinta/recubrimiento de líquidos (por ejemplo, flexografía). En la tinta de pasta, el atrapamiento
25 en húmedo puede ser realizado midiendo y controlando la

"viscosidad". Esta metodología se describe por el Estándar ASTM D4361 ("Método de Prueba Estándar para Viscosidad Aparente de Tintas de Impresión y Vehículos por un Tackmeter de Tres Rodillos") y otros documentos similares conocidos por aquellos de habilidad ordinaria en la técnica. En el caso del líquido, específicamente tintas/recubrimientos flexográficos, el atrapamiento en húmedo puede ser realizado midiendo y controlando las propiedades reológicas de las tintas/recubrimientos. Estos métodos para medir y controlar las propiedades reológicas de las tintas/recubrimientos se describen en el documento US 9,365,064, la descripción de la cual está de este modo incorporada en la presente en su totalidad. El método de impresión o aplicación no está limitado, y puede incluir, por ejemplo, impresión litográfica, impresión flexográfica, impresión de chorro de tinta, impresión por cribado, impresión intaglio, etc.

Definiciones

En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural a menos que se declare específicamente de otro modo. Como se usa en la presente, las formas singulares "un", "uno" y "el" están propuestos para incluir las formas plurales también, a menos que el contexto lo dicte claramente de otro modo.

En esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se declare de otro modo.

Como se usa en la presente, los términos "comprende" y/o "que comprende" especifican la presencia de las características declaradas, integrantes, etapas, operaciones, elementos, y/o componentes, pero no evitan la presencia o adición de una o más de otras características, integrantes, etapas, operaciones, elementos, componentes, y/o grupos de los mismos. Además, en la medida que los términos "incluye", "que tiene", "tiene", "con", "compuesto", "comprendido" o variantes de los mismos se usan en ya sea la descripción detallada o las reivindicaciones, tales términos están propuestos para ser inclusivos en una manera similar al términos "que comprende".

Como se usa en la presente, "sustrato" significa cualquier superficie u objeto al cual una tinta o recubrimiento puede ser aplicado. Los sustratos incluyen, pero no se limitan a, papel, tela, cuero, textiles, fieltro, concreto, mampostería, piedra, plástico, película polimérica o de plástico, vidrio, cerámica, metal, madera, compuestos, combinaciones de los mismos, y similares. Los sustratos pueden tener una o más capas de metales u óxidos de metal, u otros materiales inorgánicos.

Como se usa en la presente "artículo" o "artículos" significan un sustrato o producto de manufactura. Ejemplos de artículos incluyen, pero no se limitan a: sustratos tales como papel, tela, cuero, textiles, fieltro, concreto,

mampostería, piedra, plástico, película polimérica o de plástico, vidrio, cerámica, metal, madera, compuestos, y similares; y productos de manufactura tales como publicaciones (por ejemplo, folletos), etiquetas, y
5 materiales de envasado (por ejemplo, hoja de cartón o cartón corrugado), contenedores (por ejemplo, botellas, latas), ropa, una poliolefina (por ejemplo, polietileno o polipropileno), un poliéster (por ejemplo, tereftalato de polietileno), papel aluminio metalizado (por ejemplo, papel
10 aluminio laminado), poliéster metalizado, un contenedor de metal, y similares.

Como se usa en la presente, los términos "tintas y/o recubrimientos", "tintas y recubrimientos", "tintas o recubrimientos", "tintas", y "recubrimientos" son usados
15 intercambiablemente.

Como se usa en la presente, "curación por energía" se refiere a la cura lograda bajo exposición a varias fuentes de radiación electromagnética produciendo un efecto actínico. Tales fuentes incluyen pero no se limitan a, haz de electrón,
20 luz UV, luz visible, IR, o microondas. Donde las composiciones son curadas bajo la acción de luz UV, entonces las fuentes UV no limitantes tales como las siguientes, pueden ser usadas: bombillas de mercurio de baja presión, bombillas de mercurio de presión media, una bombilla de
25 xenón, lámparas de excímero, una lámpara de arco de carbono,

una bombilla de haluro de metal, una lámpara de UV-LED o luz solar. Se debe apreciar por aquellos expertos en la técnica que cualquier fuente de luz UV pueden ser usados para curar composiciones preparadas de conformidad con la invención
5 actual. Las composiciones de la invención actual son especialmente adecuadas para uso en composiciones curables bajo la acción de luz UV y/o haz de electrón.

Como se usa en la presente, "papel recubierto" o "sustrato de papel recubierto" significa un papel que ha sido
10 acabado con un recubrimiento de arcilla o superficie lisa similar para impresión por el fabricante del papel.

Como se usa en la presente, "papel no recubierto" o sustrato de papel no recubierto" significa un papel que se ha dejado abierto por el fabricante del papel de manera que la
15 impresión ocurre directamente en las fibras de papel.

Como se usa en la presente, "poliestireno reciclado injertado" o "rPS" se refiere a resina de poliestireno que ha sido polimerizada, y después copolimerizada con monómeros y/u oligómeros de (met)acrilato, y/o estireno y/o ácido
20 (met)acrílico.

Como se usa en la presente, los intervalos y cantidades pueden ser expresadas como "aproximadamente" un valor o intervalo particular. "Aproximadamente" está
propuesto para incluir también la cantidad exacta. Por lo
25 tanto, "aproximadamente 5 por ciento" significa

"aproximadamente 5 por ciento", y también "5 por ciento". "Aproximadamente" significa dentro del error experimental típico para la aplicación o propósito propuesto.

Método de atrapamiento en húmedo

5 El método de la presente invención proporciona varias ventajas a los métodos convencionalmente usados para impresión de capas de tinta y/o recubrimiento múltiples en sustratos y artículos.

Se conocen recubrimientos que contienen uniones no saturadas que pueden ser curadas en polímeros por medio de la adición de radical libre. Varias fuentes de radicales libres han sido usadas, incluyendo generación térmica (por ejemplo, peróxidos orgánicos) y fotogeneración (por ejemplo, fotoiniciadores).

15 Las composiciones curables por radiación que contienen grupos de éster de ácido acrílico (acrilatos) pueden ser curadas por exposición a luz ultravioleta (UV) o haz de electrón (EB). Para un sistema de curación UV de curación rápida, un fotoiniciador es, como una regla, necesario, el cual forma radicales bajo irradiación con fotones e inicia la polimerización de radical libre de los grupos acrilato. Esto entonces conduce a un secado, endurecimiento, y curación del producto. Los monómeros, oligómeros y polímeros que contienen grupos acrilato, u otros
20 grupos funcionales etilénicamente insaturados tales como
25

grupos vinilo, así como también fotoiniciadores, son típicamente considerados, por uno de habilidad ordinaria en la técnica previo a la presente invención, constituyentes esenciales de sistemas de endurecimiento por radiación que
5 son usados como recubrimientos, tintas de impresión, adhesivos, o composiciones de moldeado.

Sin embargo, las tintas curables por UV y LED que contienen niveles altos de fotoiniciadores son problemáticas por varias aplicaciones en envasado, especialmente envasado
10 de alimentos. Por ejemplo, los altos niveles de fotoiniciadores sin reaccionar así como también productos escindidos de fotoiniciadores deteriorados pueden permanecer en materia impresa y pueden causar varios problemas, tales como, por ejemplo, migración y olor.

Por lo tanto, existe una necesidad de materias
15 impresas las cuales son completamente curadas y contienen solamente una pequeña cantidad, o están libres de, fotoiniciadores de bajo peso molecular, clásicos, los cuales tienen alto potencial para migración, olor, y riesgos de
20 salud.

Con el fin de reducir el contenido de fotoiniciador en la tinta y todavía dar una buena cura, el oxígeno, el enemigo de polimerización de radical, debe ser reducido o excluido con el fin de evitar la inhibición del oxígeno. La
25 inhibición de oxígeno significa que el oxígeno como un bi-

radical puede reaccionar fácilmente con los radicales formados de un fotoiniciador, o radicales en el monómero o cadena polimérica en crecimiento, y los proporciona inactivos, usualmente como un derivado de peróxido. Esto
5 puede conducir a secado insuficiente en la tinta, cuando el oxígeno está presente.

Con el fin de minimizar la inhibición de oxígeno, de han propuesto varias medidas. Por ejemplo, se puede inertizar un secador UV con dióxido de carbono o nitrógeno.
10 Esto requiere una instalación sofisticada de lado de la prensa para reducir el contenido de oxígeno en el punto de cura, y es especialmente difícil para instalación por las prensas alimentadas por hojas.

Se ha asumido siempre que, para un foto-curado (por
15 ejemplo, un acrilato o metacrilato curado por radical libre) que será curado, es necesario tener alguna combinación de los siguientes:

- Una fuente de radiación ionizante tal como un haz de electrón (EB) que bombardea el recubrimiento mientras está
20 bajo un manto de nitrógeno u otro gas inerte con el fin de prevenir la inhibición del oxígeno del mecanismo de curación de radical libre; o

- Una fuente de luz con un fotoiniciador contenido como un componente en el recubrimiento. En la ausencia de un
25 manto de gas de inertización, una cantidad suficiente de

fotoiniciador e intensidad de luz UV se requiere con el fin de reaccionar lejos del oxígeno presente y permitir que la cura proceda para terminación antes que la difusión de oxígeno atmosférico nuevamente en el sistema envenene y
5 termine además las reacciones de adición de radical libre.

En el caso anterior (EB), las tintas y recubrimientos requeridos para un trabajo son típicamente atrapados en húmedo con cura que ocurre en la unidad EB al final de la prensa. En al último caso (UV), cada tinta o
10 recubrimiento es en general individualmente curado antes que la red u hoja procesa a la siguiente estación de impresión.

Nunca se ha considerado que las capas de radical libre que no contienen fotoiniciador pueden ser atrapadas en húmedo entre una capa de imprimación que contiene
15 fotoiniciador y una capa de cubierta superior que contiene fotoiniciador, y que el intercalado puede ser curado una vez con una exposición única a luz UV. Específicamente, no se sabe previamente que no fue necesario para cada capa individual en la estructura que contenga fotoiniciador.
20 Además, no se sabe que los radicales libres generados en una capa adyacente (por ejemplo, la capa de imprimación arriba o la cubierta superior abajo) pueden migrar en las capas intermedias no curadas, y curar estas a un nivel igual o aún mayor que es posible con la exposición individual de cada
25 capa de fotoiniciador a una lámpara UV individual. La

presente invención es la primera vez que ha mostrado que capas múltiples de tintas y/o recubrimientos pueden ser impresos por atrapamiento en húmedo de las capas de tinta y/o recubrimiento, y curar todas las capas simultáneamente al
5 final de la corrida de impresión, siempre que al menos una de las capas de tinta y/o recubrimiento contenga un fotoiniciador.

Las ventajas de este descubrimiento son numerosas. Por ejemplo, puede existir una reducción en el número de
10 lámparas UV requeridas para un trabajo de impresión recubierta de color múltiple de uno por estación de recubrimiento/impresión (a menudo igual a, o aún mayor que ocho) a una unidad única después de la última estación de impresión (a menudo una cubierta superior).

15 Otra ventaja es que existe una eliminación de fotoiniciador en las capas intermedias en una construcción de impresión. Esto puede ahorrar un costo debido a que a menudo los fotoiniciadores son el componente más costoso de la fórmula.

20 El método de la presente invención permite una reducción en la carga de fotoiniciador total en una estructura impresa compuesta. La migración de fotoiniciador sin reaccionar y fragmentos de reacción de fotoiniciador son un área significativa de interés en aplicaciones de envasado
25 regulados (por ejemplo, envasado de alimento). Cualquier

reducción en estas cantidades es ventajoso.

En ciertas modalidades, existe una cura mejorada de las capas intermediarias debido a la ausencia del residuo fotoiniciador después de la cura. La resistencia al solvente del producto curado ha probado ser superior para las construcciones de la presente invención contra aquellas en donde cada capa es curada individualmente antes de la aplicación de la siguiente capa. Esto es debido a que el residuo del fotoiniciador típicamente no se cura en la estructura de la adición del polímero curado. Preferiblemente, funciona como un plastificador y ablanda las capas curadas. La ausencia de este residuo mejora marcadamente la capacidad total de las capas curadas para resistir al ataque del solvente.

Otra ventaja potencial es que, debido a que el polímero está típicamente presente, un sistema de tinte "universal" puede ser usado sin tomar en cuenta las propiedades de adhesión específica del aglutinante del tinte al sustrato. Tan pronto como la capa de imprimación se pega al sustrato, la tinta se pega a la capa de imprimación, y la cubierta superior se pega a la tinta, la construcción total será comercialmente disponible.

Además, el método de la presente invención puede proporcionar mayor flexibilidad en la formulación de tintas y/o recubrimientos. La remoción del 7% a 10% de una fórmula

típicamente tomada por el fotoiniciador abre una gran cantidad de latitud de formulación en tintas y/o recubrimientos. Por ejemplo, las tintas pueden ser formuladas con cargas de pigmento superior. La mayoría de los impresores
5 prefieren tintas coloreadas más densamente conforme imprimen más delgado pero resultan en mejor reproducción. O, la capacidad para colocar la resina/oligómero en la tinta puede ser usada para mejorar las propiedades físicas, tales como resistencia y adhesión al solvente.

10 El método de la presente invención también puede proporcionar cura mejorada de "dificultad para colores puros". Las tintas y recubrimientos blanco y negro son notoriamente difíciles de curar en sistemas UV, pero mucho más fáciles de curar en sistemas EB. Debido a que el EB
15 penetra fácilmente capas de tinte independientemente del color, esto por lo tanto, significa que el problema no es la química del tinte misma, sino preferiblemente la incapacidad de luz UV para penetrar completamente la capa de tinte. Ambos pigmentos blanco y negro absorben sustancialmente cantidades
20 de luz UV. Los formuladores contrarrestan típicamente esto e intentan dar buena cura al fondo de la trayectoria de luz UV (sustrato/interfaz de tinta) usando cantidades superiores de fotoiniciadores en estas fórmulas. Sin embargo, los contribuyentes más grandes a la absorción UV conforme la luz
25 intenta pasar a través de la capa de tinta entonces llegan a

ser el fotoiniciador mismo. Removiendo el fotoiniciador de la capa de tinta, una proporción muy superior de la luz UV pasará todo el camino a través de, y reaccionará con el fotoiniciador en la capa de imprimación debajo. La cura puede
5 de este modo progresar de "abajo hacia arriba", eliminando situaciones donde la "cura superior" es adecuada, pero la "tinta a la unión del sustrato" es pobre. En el caso específico de sistemas de lámpara UV-LED, este método permite buena cura en colores amarillos densos que es actualmente
10 imposible de lograr.

El método de la presente invención también puede proporcionar resistencia mejorada al solvente de las capas de tinta y/o recubrimiento. Aunque el mecanismo no es completamente conocido, cuando las tintas son "curadas todas
15 a la vez" (por ejemplo, intercaladas entre el fotoiniciador que contiene la capa de imprimación y el fotoiniciador que contiene la cubierta superior), la resistencia al frote del solvente de metil etil cetona (MEK) mejora por órdenes de magnitud. Mientras el fotoiniciador típico que contiene
20 tintas UV proporciona resistencia al frote de MEK muy baja (por ejemplo, 1 a 5 frotadas dobles), los sistemas de capa de imprimación/tinta(s)/cubierta superior de la presente invención han proporcionado buenos resultados de frote de MEK mayores de, o iguales a 100 frotamientos dobles. En general,
25 un nivel comercialmente aceptable de frotamientos de MEK es

mayor de 20, o mayor de 100, o mayor de 500. Las tintas curadas con EB con cubiertas superiores se han conocido durante mucho tiempo por no tener mejor (y a menudo peor) propiedades de resistencia al frote de MEK que las tintas UV.

5 Otra característica de la presente invención es que esto puede ser la primera vez que el "reemplazo de laminación" actualmente llega a ser una proposición práctica. Previo a esto, la resistencia final de tintas tanto UV como EB para envasado flexible (desgaste, frote, resistencia al
10 aceite/solvente) nunca ha estado al nivel de una película sobre-laminada.

 En una modalidad, una capa de cubierta de imprimación de un material curable por energía (EC) que contiene el fotoiniciador es depositada en el sustrato,
15 típicamente (pero no necesariamente) con 100% de cobertura, pero no curada. Una o más capas subsecuentes de tinta hecha con materiales curables con EC que no contienen fotoiniciador son atrapadas sobre la capa de imprimación en el orden y patrón de impresión deseado. Las tintas y recubrimientos
20 formulados para cura por radiación de haz de electrón (EB) son típicamente muy similares a las tintas y recubrimientos de curación UV, con la excepción que las tintas y recubrimientos de EB son formulados con materiales de curación de energía pero sin fotoiniciadores. De este modo,
25 en ciertas modalidades, las tintas y recubrimientos de EB

pueden ser candidatos ideales para las capas libres de fotoiniciador del método de la presente invención. Por último, una capa de cubierta superior de un material curable por EC que contiene fotoiniciadores se aplica en 100% de
5 cubertura sobre todas las otras capas. El sustrato recubierto se pasa bajo una lámpara UV e irradia al nivel deseado. La cura se observa por ocurrir desde la parte superior al fondo de la estructura del compuesto y puede ser verificada por medio de tales pruebas como giros de pulgar y frotamientos de
10 solvente. No se observan estrías en la superficie, ni fallas de unión inter-capas, ni rompimientos del compuesto a partir del sustrato, cuando los niveles apropiados de fotoiniciadores e irradiación UV son utilizados.

En ciertas modalidades, una o más tintas sin
15 fotoiniciadores son impresas sobre el sustrato (es decir, sin capa de imprimación y la primera capa hacia abajo es una tinta sin fotoiniciador), y una capa de cubierta superior con fotoiniciador es impresa en la parte superior de las tintas. El constructo es curado por radiación UV al final de la
20 corrida de impresión.

En algunas modalidades, una capa de imprimación sin un fotoiniciador se aplica en el sustrato, seguido por una o más capas de tintas con fotoiniciadores. El constructo es curado por radiación UV al final de la corrida de impresión.

25 En otras modalidades, una o más tintas con

fotoiniciadores son impresas en el sustrato (es decir, sin capa de imprimación y la primera capa hacia abajo es una tinta con un fotoiniciador), y una capa de cubierta superior sin fotoiniciador es impresa en la parte superior de las tintas. El constructo es curado por radiación UV al final de la corrida de impresión.

En ciertas modalidades, una capa de imprimación sin fotoiniciador es impresa en el sustrato, entonces una o más capas de tinta con fotoiniciador son impresas en la parte superior, y la última capa hacia abajo es una cubierta superior sin fotoiniciador. El constructo es curado por radiación UV al final de la corrida de impresión.

En algunas modalidades, usar una película plástica flexible como el sustrato puede reducir la inhibición del oxígeno debido a que la película plástica flexible sirve como una barrera de oxígeno. Sin embargo, aunque la impresión en los sustratos de película plástica flexible es adecuada para impresión flexográfica, no es adecuada para una prensa alimentada con hojas. De este modo, una buena solución se pierde para procesos alimentados con hojas, se trata principalmente de papel poroso y cartón para materiales de envasado y publicación.

Además, se ha observado ahora de manera sorprendente que las tintas curables por radiación curadas entre un sustrato de papel que tiene una superficie sellada

con un recubrimiento UV o EV curado, y una cubierta superior curable por UV (barniz de sobreimpresión UV) requiere menos fotoiniciador que el usual, o aún sin fotoiniciador, para ser curado.

5 Con el fin de sellar la superficie de un sustrato poroso de oxígeno, primero se aplica un recubrimiento curable por UV o EV sobre un sustrato de papel o cartón poroso, y se cura por radiación UV- o EB-. El recubrimiento UV/EB puede ser aplicado como una "capa de imprimación" la cual puede
10 ser, por ejemplo, un recubrimiento flexográfico o un recubrimiento litográfico, o un recubrimiento de gel, u otro tipo adecuado de recubrimiento que tiene una viscosidad superior.

La curación del primer recubrimiento se puede hacer
15 en línea. Por ejemplo, el recubrimiento UV se aplica primero hacia abajo y se seca en un secador UV interestación antes de que las tintas se apliquen. Alternativamente, el sustrato poroso puede ser recubierto con un recubrimiento EB fuera de línea y curado fuera de línea con un secador EB. El peso del
20 recubrimiento de la capa de imprimación es preferiblemente mayor de 1 g/m², y más preferiblemente 2 a 6 g/m². Usualmente, a superior el peso del recubrimiento, mejor el sellado del sustrato poroso.

El sustrato poroso puede ser mercancías impresas de
25 papel o cartón típicamente usados para publicaciones o puede

ser material de envasado en la forma de una hoja, un rollo el cual es cortado en láminas antes de la impresión en la prensa, un contenedor tal como una botella o vaso o similares, que tienen un peso de 20 a 400 g/m². Puede ser no
5 recubierto o recubierto por las formas típicas con arcilla o carbonato de calcio, o similares. Se prefiere un papel o cartón más denso o recubierto.

En algunos casos, una persona experta en la técnica puede ajustar las propiedades del sustrato y recubrimiento de
10 imprimación, por ejemplo, tensiones de superficie y peso del recubrimiento, de manera que el recubrimiento de capa de imprimación permanece en la parte superior del sustrato poroso y forma después de la curación una capa de sellado efectiva. Se debe evitar que el recubrimiento sea succionado
15 por el sustrato poroso de manera que no se puede formar una capa sellante.

Después que el recubrimiento curable por radiación (capa de imprimación) es curado en la parte superior del sustrato poroso, las tintas curables por radiación son
20 aplicadas por flexografía, litografía, inyección de tinta, impresión por cribado, impresión intaglio, u otros medios. La aplicación preferida es por litografía. Las tintas son aplicadas con densidades de impresión adecuadas para el proceso de aplicación. El contenido de fotoiniciador de las
25 tintas es 0 a 20% en peso, preferiblemente 0 a 5% en peso, y

muy preferiblemente 0% en peso. Las tintas pueden ser cualquier tinta curable por radiación, tal como tintas UV litográficas típicas a partir de productos comerciales existentes, por ejemplo, Sun Chemical Suncure FLM, USL, ULR, 5 que tienen un contenido reducido de fotoiniciador, o tintas curables por haz de electrón, completamente sin fotoiniciador, tal como, por ejemplo, tintas de Sun Chemical Sunbeam ELM.

Finalmente, las tintas curables por radiación no 10 curadas, húmedas, son sobrecubiertas con un recubrimiento flexográfico UV o LED, o un recubrimiento litográfico UV o LED. El contenido de fotoiniciador del recubrimiento superior (barniz de sobre-impresión) es 0 a 20% en peso, preferiblemente 1 a 10% en peso. El peso del recubrimiento 15 del recubrimiento superior es preferiblemente mayor de 1 g/m², más preferiblemente 2 a 6 g/m², o para aplicaciones de alto brillo, 6 a 8 g/m². Las tintas y recubrimientos son preferiblemente curados al final todos en conjunto a través del recubrimiento superior UV o LED aplicado.

20 El número de capas de tinta curable por radiación la cual puede ser aplicada en la parte superior de la capa de imprimación curada y por detrás de la cubierta superior, depende principalmente de la cantidad de fotoiniciador en la cubierta superior, y de la pigmentación de las tintas. A más 25 fotoiniciador en la cubierta superior, mejor será la cura en

las capas de tinta curable por radiación. Usualmente, las tintas negras densas necesitarán alguna cantidad de fotoiniciadores, mientras otras tintas curables por radiación pueden ser curadas completamente sin fotoiniciador.

5 Es ventajoso que en el instante de la cura por UV o LED, las tintas curables por radiación son protegidas del oxígeno desde el fondo por el recubrimiento sellado, y desde la parte superior por la cubierta superior UV, de manera que las condiciones de curación son similares a un laminado UV,
10 el cual requiere menos fotoiniciador para ser curado, usualmente solamente $1/5$ a $1/8$ de la concentración de fotoiniciador inicial típica. Las cantidades menores de secuencias iniciadoras requeridas para cura de las tintas curables por radiación son proporcionadas por la cubierta
15 superior por difusión o agregadas a propósito.

Es ventajoso que la cubierta superior UV no necesariamente necesita contener fotoiniciadores adecuados para curar tintas pigmentadas de curación, las cuales son a menudo más sofisticadas y costosas (por ejemplo, Irgacure
20 369), que los fotoiniciadores para recubrimientos no pigmentados, tales como, por ejemplo, benzofenona. Sin embargo, como el recubrimiento no es pigmentado, la radiación puede ser más fácilmente dirigida a los fotoiniciadores y genera radicales a un alto nivel. Una vez que se forma un
25 radical en el recubrimiento y se transfiere en las capas de

tinte adyacente por difusión, tal radical, aún producido por un iniciador de recubrimiento, puede iniciar efectivamente la polimerización del radical también en la tinta.

Las tintas y recubrimientos curables por UV de la presente invención pueden ser curados por UV por cualquier luz actínica, tal como, por ejemplo, luz UV proporcionada por una bombilla de mercurio de alto voltaje, una bombilla de mercurio de voltaje medio, una bombilla de xenón, una lámpara de arco de carbono, una bombilla de haluro de metal, una bombilla UV-LED, o luz solar. La longitud de onda de la irradiación aplicada está preferiblemente dentro de un intervalo de aproximadamente 200 hasta 500 nm, más preferiblemente aproximadamente 250 hasta 400 nm. La energía UV está preferiblemente dentro de un intervalo de aproximadamente 30 hasta 3000 mJ/cm², y más preferiblemente dentro de un intervalo de aproximadamente 50 hasta 250 mJ/cm². Además, la bombilla puede ser apropiadamente seleccionada de conformidad con la absorción de la cubierta superior curable por radiación.

En ciertas modalidades, una capa de imprimación es impresa sobre el sustrato y curada. Esta capa de imprimación puede ser curable por radiación UV y contiene fotoiniciadores, o puede ser curable por radiación EB y no contiene fotoiniciadores. Entonces, usando el método de atrapamiento en húmedo of la presente invención, una o más

capas de tinta sin fotoiniciador son impresas en la parte superior de la capa de imprimación curada, y una cubierta superior sin fotoiniciador es la última capa hacia abajo. El constructo final es curado por radiación UV al final de la
5 corrida de impresión. Esta modalidad es ventajosamente usada con sustratos porosos, en donde la capa de imprimación curada e impresa actúa para bloquear el oxígeno, y aliviar la inhibición del oxígeno de la curación de las capas subsecuentes.

10 En algunas modalidades, el método de atrapamiento en húmedo de la presente invención puede ser usado para laminar un primer sustrato a un segundo sustrato. En el campo de la tecnología de laminación, se sabe por aquellos expertos en la técnica, que existen sistemas donde un recubrimiento o
15 adhesivo curable por energía es atrapado entre dos capas de sustrato; típicamente entre película y papel, o entre dos películas. En todos los casos, al menos uno de los sustratos debe ser relativamente transparente a la(s) longitud(es) de onda de energía UV que activan el(los) fotoiniciador(es) en
20 la formula curable por energía.

El material curable por energía puede ser utilizado como un adhesivo para unir dos sustratos en conjunto, típicamente una capa impresa y una capa no impresa. En la mayoría de los casos, esta técnica es usada para proteger la
25 superficie impresa "enterrándola" dentro de la estructura

laminada. En otros casos, es simplemente una forma económica para unir una capa térmicamente o químicamente resistente a otra capa, tal como una capa sellante, o para unir dos capas con diferente resistencia química o propiedades de barrera de gas en conjunto.

Alternativamente, ninguno de los sustratos puede llevar un patrón gráfico el cual es impreso en los recubrimientos en húmedo. Después de la curación, típicamente el sustrato de impresión es removido después de la curación para revelar el patrón. El ejemplo más común es la Colada y tecnología Cure™, pero no está limitado a este.

En algunos casos, es ventajoso usar dos diferentes formulaciones, una de las cuales es diseñada para proporcionar buena adhesión al primer sustrato, y la segunda de las cuales es diseñada para proporcionar buena adhesión al segundo sustrato. Previamente, no había nada que se podría hacer en el caso de que los fotoiniciadores fueran compatibles con uno o los otros de los sustratos deseados.

En la presente invención, se demostró que la cura se logró dentro de una estructura laminada usando dos diferentes fórmulas de recubrimiento UV en contacto húmedo en húmedo entre sí, solamente uno de los cuales contiene fotoiniciador. Ambas fórmulas se fusionan por cura en una capa continua que se adhiere a ambos sustratos.

En ciertas modalidades, una o más capas de

recubrimiento y/o tintas curables por energía (A) que contienen fotoiniciador pueden ser aplicadas a cualquiera o ambos del primero y/o segundo sustratos. Una o más capas de tinta y/o recubrimiento curable por energía (B) que no
5 contienen fotoiniciador pueden ser aplicadas a cualquiera o ambos del primero y/o segundo sustratos. Ventajosamente, al menos uno del primero o segundos sustratos es transparente a radiación UV. El primero y el segundo sustrato puede ser laminado cara húmeda a cara húmeda, o cara seca a cara seca,
10 y las capas del constructo de laminación son curadas simultáneamente a través de uno de los sustratos que son transparentes a radiación UV.

Como se discute anteriormente, la inhibición de oxígeno es perjudicial a la curación de EC. Se sabe que la
15 presencia de las aminas, más específicamente aminas terciarias, es un mayor beneficio en la reducción de inhibición de oxígeno. El nivel de amina que se requiere debe ser determinado experimentalmente para cada tipo de tinta individual y puede variar de tan poco como 4% o menos de una
20 fórmula en peso para un material tal como 2-etilhexil-4-dimetilaminobenzoato, a más de 8% o más para amino acrilatos formados como aductos de adición Michael (por ejemplo, dietanolamina-1,6-HDDA o dietil amina-TPGDA). Ventajosamente, en el caso de las capas externas (capa de imprimación y
25 cubierta superior) la presencia de amino acrilato es

altamente benéfica para inhibir los efectos deletéreos en la cura de oxígeno. Cuando un fotoiniciador Tipo II está siendo usado, el amino acrilato es doblemente importante como un sinergista y fuente de hidrógeno sustraible en el proceso de
5 generación de radical libre. Sin embargo, aún en el caso de fotoiniciadores Tipo I, la presencia de amino acrilatos se ha mostrado por ser benéfica (Husar, et al. "Novel phosphine oxide photoinitiators", *RadTech International Proceeding*, 2014). Mientras no es estrictamente necesario para amino
10 acrilatos estar presente en las capas intermediarias no fotoiniciadas con el fin de lograr la cura completa, parece ser benéfico.

No es absolutamente necesario tener una capa de imprimación como la primera capa hacia abajo. Este es
15 particularmente el caso cuando un sustrato impermeable al oxígeno (por ejemplo, una película polimérica) está siendo impreso. Sin embargo, en sustratos permeables al oxígeno tales como papeles porosos, es mejor práctica usar una capa de imprimación. Los papeles recubiertos representan un caso
20 intermedio donde, dependiendo de la porosidad del papel, una capa de imprimación puede o no puede ser requerida. Cuando se usa, una capa de imprimación puede modular la adhesión al sustrato independientemente de los vehículos de tinta. En teoría, no debe haber razón para que vehículos de tinta
25 específicos del sustrato sean usados en todo. La misma tinta

puede ser usada en cualquier construcción tan pronto como la tinta se pegue a la capa de imprimación. Del mismo modo, la cubierta superior no necesita ser formulada específicamente para adherirse al sustrato. Tan pronto como la cubierta superior se adhiere a la(s) tinta(s) y la capa de imprimación por detrás, el compuesto completo se realizará a un nivel aceptable.

En la práctica, las cubiertas superiores típicamente usan una mezcla de fotoiniciadores Tipo I y II y amino acrilato como el paquete iniciador/sinergista. Usualmente, aproximadamente 3% del fotoiniciador es necesario con el fin de consumir el oxígeno presente dentro/alrededor de la capa de cubierta superior. Una buena mezcla se ha encontrado por ser una parte Tipo I o dos partes Tipo II. Una composición iniciadora/sinergista típica se ha encontrado por ser 3% fotoiniciador Tipo I (tal como hidroxiciclohexil fenil cetona), 6% de fotoiniciador Tipo II (tal como benzofenona) y 9% de amino acrilato (tal como el aducto de dietil amina y diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA) (por ejemplo, Miwon Photocryl A101 o Allnex P115).

Las capas de tinta intermediarias pueden ser formuladas con o sin amino acrilato como se requiera, pero típicamente hasta 5% o más es benéfico como un acelerador de cura. Los amino acrilatos son casi siempre usados como componentes estándares en tintas flexográficas UV, así para

el caso de tinta líquida esta no es un cambio mayor a partir de las prácticas actuales. Para tintas de pasta, los amino benzoatos tales como 2-etilhexil-4-dimetilaminobenzoato han sido ampliamente usados como fórmulas de tinta litográfica sin incidente. Históricamente ha habido un temor que los amino acrilatos tienen efectos deletéreos en los valores de recolección de agua para tipos de tinta de pasta. Pero, se debe reconocer que mientras este es el caso donde los materiales de partida para la preparación del aducto Michael son alcanolaminas, no existe evidencia de que los problemas similares aplican para alquilaminas que no contienen grupos - OH.

La capa de imprimación típicamente funciona mejor con un fotoiniciador Tipo I que es un receptor UV de longitud de onda larga puesto que estas longitudes de onda tienen la penetración más profunda en el material que será curado. Los óxidos de fosfina (TPO, TPO-L y BAPO) a un nivel de 3% emparejado con 9% de amino acrilato es típicamente suficiente para curación de la capa de imprimación, puesto que existe relativamente poco oxígeno disuelto hacia abajo al nivel de imprimación una vez que se ha cubierto con tinta(s) y la cubierta superior.

En otra modalidad, una primera capa (ya sea una capa de imprimación o una capa de tinta) que contiene fotoiniciador(es) podría ser depositada, pero no curada,

entonces todas las capas subsecuentes podrían ser tintas y/o recubrimientos (opcionalmente que incluye una cubierta superior) la cual no contiene fotoiniciador(es). El constructo completo podría ser curado en una etapa final que
5 incluye ya sea una lámpara UV-LED o lámpara de vapor de mercurio UV, o una combinación de ambas. Esto es lo que puede ser descrito como cura "de abajo hacia arriba".

En ciertas modalidades, las tintas y/o recubrimientos del método de la presente invención son
10 formuladas de conformidad con el método de Sun Chemical US Patente No. 9,365,064. El documento US 9,365,064 describe un método de impresión de atrapado en húmedo que minimiza o elimina el "atrapamiento por transferencia". El atrapamiento por transferencia es un efecto indeseable en donde una
15 primera capa de impresión recoge una capa de impresión subsecuente, y la redeposita sobre las placas subsecuente y rodillos en la prensa de impresión, causando defectos de impresión.

Aunque se prefiere las capas especificadas como que
20 no contienen fotoiniciadores (es decir, capas de tinta y/o recubrimiento curables por energía (B)) estén completamente libre de fotoiniciador agregado, es posible agregar pequeñas cantidades de fotoiniciadores a estas capas. Preferiblemente, la cantidad de fotoiniciador agregada podría ser insuficiente
25 para que la capa reaccione con luz UV para formar una

película curada, dura, en sí misma. Dependiendo del tipo de tinta y fotoiniciadores actuales elegidos, el contenido de fotoiniciador en tales casos podría ser típicamente menos de 6%, o menos de 5%, y más preferiblemente menos de 4%, o menos de 2%, o menos de 1%, y más preferiblemente menos de 0.5%.

En una modalidad preferida, el método de la presente invención podría incluir atrapamiento en húmedo de tintas todas las cuales comprenden al menos un grado de materiales de curación por energía, y opcionalmente fotoiniciador. En una modalidad, las tintas usadas en el método de atrapamiento en húmedo de la presente invención podrían ser esencialmente todos materiales curables por energía (con la excepción posible de incluir pequeñas cantidades de varios aditivos y/o resinas inertes). En esta modalidad, los materiales de curación por energía están típicamente presentes en una cantidad mayor que o igual a 90% en peso, y preferiblemente mayor de o igual a 95% en peso.

En ciertas modalidades, las tintas híbridas, que contienen tanto materiales de curación por energía como materiales de curación no por energía, típicamente usados en tintas convencionales a base de solvente, a base de aceite y a base de agua, pueden ser usadas. En el caso de tintas híbridas, la cantidad de materiales de curación por energía podría ser en general, mayor de o igual a 40% en peso, o mayor que o igual a 45% en peso, o mayor que o igual a 50% en

peso, o mayor que o igual a 60% en peso, o mayor que o igual a 70% en peso, o mayor que o igual a 80% en peso, o mayor que o igual a 90% en peso o mayor que o igual a 95% en peso, dependiendo del tipo de formulación. Cuando las tintas híbridas que contienen materiales fugitivos son usadas, el constructo puede ser secado con calor previo a la curación por radiación UV al final de la corrida de impresión. Sin embargo, en algunas modalidades no es necesario secar por calor las tintas híbridas previo a la curación UV (por ejemplo, un caso podría ser si la tinta híbrida contiene resinas convencionales, pero no solvente).

La presente invención podría típicamente no incluir el atrapamiento en húmedo de tintas a base de solvente (especialmente a base de aceite) y a base de agua tradicionales que están libres de materiales de curación por energía. Las tintas y recubrimientos a base de agua y a base de aceite, a base de solvente, tradicionales pueden ser definidas como aquellas que están sustancialmente libres de materiales de curación por energía. Tales tintas están típicamente comprendidas de resinas, solventes, varios aditivos, y opcionalmente colorantes. Cuando es atrapamiento en húmedo, las tintas a base de solvente, a base de aceite y a base de agua tradicionales, típicamente no liberarán adecuadamente bastante solvente a partir de la película impresa previo a la impresión de la siguiente capa. Podrían

de este modo no ser adecuadas para sobreimpresión con una capa de tinta o recubrimiento subsecuente que contiene materiales de curación por energía, y esto comprometerá la integridad del constructo de impresión de capa de tinta múltiple total. Cuando se usan tintas a base de solvente, a base de aceite y a base de agua en conjunto con el método de atrapamiento en húmedo de la presente invención, estas tintas a base de solvente, a base de aceite y a base de agua preferiblemente podrían ser completamente secadas (no atrapadas en húmedo) antes de usar el método de atrapamiento en húmedo de la presente invención en capas de tinta subsecuentes.

El método de la presente invención típicamente emplea curación de energía de las tintas y/o recubrimientos con radiación UV. El método de la presente invención no está limitado a cualquier intervalo específico de longitud de onda de radiación UV, y en general funciona sobre el intervalo de longitud de onda UV completo para el cual los fotoiniciadores están actualmente disponibles, aproximadamente 250 nm a 415 nm. Sin embargo, el método de la presente invención no está limitado a fotoiniciadores dentro de este intervalo. Como el intervalo de longitudes de onda en las cuales los fotoiniciadores se expanden (por ejemplo, 200 nm a 500 nm), el método de la presente invención podría todavía ser aplicable al intervalo expandido de longitudes de onda.

Los materiales curados por energía pueden ser ampliamente definidos como aquellos que son polimerizables cuando se exponen a varias formas de radiación (por ejemplo, UV, EB, LED, etc.). Las tintas y recubrimientos adecuados para uso en el método de atrapamiento en húmedo de la presente invención no están ligadas por cualquiera de los requerimientos de formulación particular, aunque podrían preferiblemente, contener todos los materiales de curación por energía. Las categorías más comunes de materiales de curación por energía se listan abajo.

Ejemplos de monómeros monofuncionales etilénicamente insaturados adecuados incluyen pero no se limitan a isobutil acrilato; ciclohexil acrilato; iso-octil acrilato; n-octil acrilato; isodecil acrilato; iso-nonil acrilato; octil/decil acrilato; lauril acrilato; 2-propil heptil acrilato; tridecil acrilato; hexadecil acrilato; estearil acrilato; iso-estearil acrilato; behenil acrilato; tetrahidrofurfuril acrilato; 4-t-butil ciclohexil acrilato; 3,3,5-trimetilciclohexan acrilato; isobornil acrilato; diciticlopentil acrilato; dihidrodiciticlopentadienil acrilato; diciticlopenteniloxietil acrilato; diciticlopentanil acrilato; bencil acrilato; fenoxietil acrilato; 2-hidroxi-3-fenoxipropil acrilato; nonilfenol acrilato alcoxilado; cumil fenoxietil acrilato; trimetilolpropan formal acrilato cíclico; 2(2-etoxietoxi)etil acrilato; monoacrilato de

polietilenglicol; monoacrilato de polipropilenglicol;
 acrilato de caprolactona; acrilato de metoxi polietilenglicol
 etoxilado; acrilato de metoxi trietilenglicol; acrilato
 monometil éter de tripropilenglicol; acrilato butil éter de
 5 dietilenglicol; tetrahidrofurfuril acrilato alcoxilado; etil
 hexil acrilato etoxilado; fenol acrilato alcoxilado; fenol
 acrilato etoxilado; nonil fenol acrilato etoxilado; nonil
 fenol acrilato propoxilado; polietilenglicol o-fenil fenil
 éter acrilato; p-cumil fenol acrilato etoxilado; nonil fenol
 10 acrilato etoxilado; lauril acrilato alcoxilado;
 triestirilfenol acrilato etoxilado; N-
 (acriloiloxietil)hexahidroftalimida; N-butil 1,2
 (acriloiloxi)etil carbamato; succinato de hidrógeno de
 acriloil oxietilo; acrilato de octoxipolietilenglicol;
 15 octafluoropentil acrilato; 2-isocianato etil acrilato;
 acetoacetoxi etil acrilato; 2-metoxietil acrilato; dimetil
 aminoetil acrilato; 2-carboxietil acrilato; 4-hidroxil butil
 acrilato. Compuestos de metacrilato equivalentes también son
 capaz de ser usados.

20 Ejemplos de monómeros multifuncionales
 etilénicamente insaturados adecuados incluyen pero no se
 limitan a los siguientes diacrilato de 1,3-butilenglicol;
 1,4-butandiol diacrilato; diacrilato de neopentil glicol;
 diacrilato de neopentil glicol etoxilado; diacrilato de
 25 neopentil glicol propoxilado; 2-metil-1,3-propandiil etoxi

acrilato; 2-metil-1,3-propandiol diacrilato; 2-metil-1,3-
 propandiol diacrilato etoxilado; 3 metil 1,5-pentandiol
 diacrilato; diacrilato de 2-butil-2-etil-1,3-propandiol; 1,6-
 hexandiol diacrilato; hexandiol diacrilato alcóxilado;
 5 hexandiol diacrilato etoxilado; hexandiol diacrilato
 propoxilado; 1,9-nonandiol diacrilato; 1,10 decandiol
 diacrilato; hexandiol diacrilato etoxilado; hexandiol
 diacrilato alcóxilado; diacrilato de dietilenglicol;
 diacrilato de trietilenglicol; diacrilato de
 10 tetraetilenglicol; diacrilato de polietilenglicol; diacrilato
 de etilen glicol propoxilado; diacrilato de dipropilenglicol;
 diacrilato de tripropilenglicol; diacrilato de
 polipropilenglicol; diacrilato de poli(tetrametilenglicol);
 ciclohexan dimetanol diacrilato; ciclohexan dimetanol
 15 diacrilato etoxilado; ciclohexan dimetanol diacrilato
 alcóxilado; polibutadien diacrilato; diacrilato de
 hidroxipivalil hidroxipivalato; triciclododecandimetanol
 diacrilato; 1,4-butandiilbis[oxi(2-hidroxi-3,1-
 propandiil)]diacrilato; diacrilato de bisfenol A etoxilado;
 20 diacrilato de bisfenol A propoxilado; diacrilato de bisfenol
 A etoxilado propoxilado; diacrilato de bisfenol F etoxilado;
 2-(2-Viniloxietoxi)etil acrilato; diacrilato de dioxanglicol;
 triacrilato de glicerol etoxilado; triacrilato de glicerol
 propoxilado; triacrilato de pentaeritritol; trimetilolpropan
 25 triacrilato; trimetilol propan triacrilato modificado con

caprolactona; trimetilolpropan triacrilato etoxilado; trimetilol propan triacrilato propoxilado; triacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato; triacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato modificado con e-caprolactona; 5 oligómero de acrilato de melamina; pentaeritritol tetraacrilato; pentaeritritol tetraacrilato etoxilado; di-trimetilolpropan tetraacrilato; dipentaeritritol pentaacrilato; dipentaeritritol hexaacrilato; dipentaeritritol hexaacrilato etoxilado. Compuestos de 10 metacrilato equivalentes también son capaz de usarse.

En ciertas modalidades, el epoxi diacrilato de bisfenol-A es usado como un material de curación por energía en una o más de las capas de tinta y/o recubrimiento para uso en el método de la presente invención.

15 En otras modalidades, el epoxi diacrilato de bisfenol-A puede ser reemplazado con poliestireno injertado (rPS). Las resinas de poliestireno recicladas injertadas se muestran en el documento WO 2017/139333. Por ejemplo, la resina de poliestireno despolimerizada puede ser modificada 20 con monómeros reactivos, oligómeros, y polímeros que reaccionan con los radicales introducidos por la acción del catalizador, el iniciador, y/u otros medios despolimerizantes. Tales monómeros pueden incluir, por ejemplo, ácido (met)acrílico, (met) acrilatos y estireno, y 25 similares. En otras modalidades, los acrilatos de uretano o

tereftalato de polietileno reciclado (rPET) pueden ser usados.

Ejemplos de otras clases de monómeros funcionales capaz de ser usados en parte en estas formulaciones incluyen

5 lactama cíclica tal como N-vinil Caprolactama; N-vinil oxazolidinona y N-vinil pirrolidona, y acrilamidas secundarias o terciarias tales como acrilolil morfolina; diacetona acrilamida; N-metil acrilamida; N-etil acrilamida; N-isopropil acrilamida; N-t-butil acrilamida; N-hexil

10 acrilamida; N-ciclohexil acrilamida; N-octil acrilamida; N-t-octil acrilamida; N-dodecil acrilamida; N-bencil acrilamida; N-(hidroximetil)acrilamida; N-isobutoximetil acrilamida; N-butoximetil acrilamida; N,N-dimetil acrilamida; N,N-dietil acrilamida; N,N-propil acrilamida; N,N-dibutil acrilamida;

15 N,N-dihexil acrilamida; N,N-dimetilamino metil acrilamida; N,N-dimetilamino etil acrilamida; N,N-dimetilamino propil acrilamida; N,N-dimetilamino hexil acrilamida; N,N-dietilamino metil acrilamida; N,N-dietilamino etil acrilamida; N,N-dietilamino propil acrilamida; N,N-

20 dimetilamino hexil acrilamida; y N,N'-metilenbisacrilamida. Resinas curables por energía, tales como, por ejemplo, resinas de cetona, también pueden ser usadas.

Acrilatos oligoméricos y poliméricos también pueden ser incluidos en las tintas y/o recubrimientos curables por

25 energía. Tales acrilatos oligoméricos y poliméricos incluyen,

pero no se limitan a, epoxi acrilatos, poliéster acrilatos, poliuretanos acrilados, poliacrilatos acrilados, poliéteres acrilados, poliaminas acriladas, poliglicoles acrilados, aceites epoxidados acrilados a base de semilla de linaza y semilla de soya y mezclas de los mismos, y similares. Acrilatos dispersables en agua o solubles en agua adecuados son, por ejemplo, acrilatos multifuncionales altamente etoxilados tales como diacrilatos de óxido de polietileno o trimetilol propan triacrilatos etoxilados, pentaeritritol triacrilatos etoxilados o epoxi acrilatos, tales como diacrilatos diglicidiléter de alcano, diacrilatos de poliglicerol o dispersiones de acrilato de poliuretano acrilado acuoso tales como Bayhidrol UV2280 y UV2282 (Marca comercial de Bayer Company).

Los fotoiniciadores adecuados incluyen, pero no se limitan a α -hidroxicetonas, óxidos de acilfosfina, α -aminocetonas, tioxantonas, benzofenonas, fenil glioxilatos, ésteres de oxima, acetofenonas, compuestos de bencilo y derivados de los mismos, fluorenonas, antraquinonas, combinaciones de los mismos, y similares.

Fotoiniciadores de α -hidroxicetona adecuados incluyen, pero no se limitan a: 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona; 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona; 2-hidroxi-2-metil-4'-terc-butil-propiofenona; 2-hidroxi-4'-(2-hidroxietoxi)-2-metil-propiofenona; 2-hidroxi-4'-(2-

hidroxipropoxi)-2-metil-propiofenona; oligo 2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metil-vinil)fenil]propanona; bis[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)fenil]metano; 2-Hidroxi-1-[1-[4-(2-hidroxi-2-metilpropanoil)fenil]-1,3,3-trimetilindan-5-il]-2-metilpropan-1-ona y 2-Hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropanoil)fenoxi]fenil]-2-metilpropan-1-ona; combinaciones de los mismos; y similares.

Fotoiniciadores de óxido de acilfosfina adecuados incluyen, pero no se limitan a: óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina; (2,4,6-trimetilbenzoil)fenil fosfinato de etilo; y óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina; combinaciones de los mismos; y similares.

Fotoiniciadores de α -aminocetona adecuados incluyen, pero no se limitan a: 2-metil-1-[4-metiltio)fenil]-2-morpholinopropan-1-ona; 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butan-1-ona; y 2-dimetilamino-2-(4-metilbencil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-ona; combinaciones de los mismos; y similares.

Fotoiniciadores de tioxantona adecuados incluyen, pero no se limitan a: 2-4-dietiltioxantona, isopropiltioxantona, 2-clorotioxantona, y 1-cloro-4-propoxitioxantona; combinaciones de los mismos; y similares.

Fotoiniciadores de benzofenona adecuados incluyen, pero no se limitan a: benzofenona, 4-fenilbenzofenona, y 4-metilbenzofenona; metil-2-benzoilbenzoato; sulfuro de 4-

benzoil-4-metildifenilo; 4-hidroxibenzofenona; 2,4,6-trimetil benzofenona, 4,4-bis(dietilamino)benzofenona; benzofenona-2-carboxi(tetraetoxi)acrilato; laurato de 4-hidroxibenzofenona y 1-[-4-[benzoilfenilsulfo]fenil]-2-metil-2-(4-metilfenilsulfonil)propan-1-ona; combinaciones de los mismos; y similares.

Fotoiniciadores de fenilglioxilato adecuados incluyen, pero no se limitan a: éster metílico del ácido fenil glioxílico; 2-[hidroxil-etoxi]-etil éster del ácido oxi-fenil-acético, o 2-[2-oxo-2-fenil-acetoxi-etoxi]-etil éster del ácido oxi-fenil-acético; combinaciones de los mismos, y similares.

Fotoiniciadores de éster de oxima incluyen, pero no se limitan a: 1-fenil-1,2-propandiona-2-(O-etoxicarbonil)oxima; [1-(4-fenilsulfanilbenzoil)heptilidenamino]benzoato, o [1-[9-etil-6-(2-metilbenzoil)carbazol-3-il]-etilidenamino]acetato; combinaciones de los mismos; y similares.

Ejemplos de otros fotoiniciadores adecuados incluyen dietoxi acetofenona; bencilo; bencil dimetil cetil; iniciadores de radical de titanoceno tales como titanio-bis(η-5-2,4-ciclopentadien-1-il)-bis-[2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)fenil]; 9-fluorenona; camforquinona; 2-etil antraquinona; combinaciones de los mismos; y similares.

Fotoiniciadores y sensibilizadores poliméricos

también son adecuados, que incluyen, por ejemplo: aminobenzoatos poliméricos (GENOPOL AB-1 o AB-2 de RAHN, Omnipol ASA de IGM o Speedcure 7040 de Lambson); derivados de benzofenona polimérica (GENOPOL BP-1 o BP-2 de RAHN, Omnipol BP, Omnipol BP2702 o Umnipol 682 de IGM o Speedcure 7005 de Lambson); derivados de tioxantona polimérica (GENOPOL TX-1 o TX-2 de RAHN, Omnipol TX de IGM o Speedcure 7010 de Lambson); aminoalquilfenonas poliméricas tales como Omnipol 910 de IGM; ésteres de formiato de benzoilo poliméricos tales como Omnipol 2712 de IGM; y el sensibilizador polimérico Omnipol SZ de IGM.

Como se discute, un sinergista de amina también puede ser incluido en las tintas y recubrimientos curables por energía adecuados para uso con el método de la presente invención. Ejemplos adecuados incluyen, pero no se limitan a aminas aromáticas, aminas alifáticas, aminoacrilatos y poliéter acrilatos modificados con amina.

Las tintas y/o recubrimientos pueden comprender además uno o más aditivos típicamente usados en tintas y recubrimientos. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, colorantes (por ejemplo, pigmentos o tintes), aditivos de liberación, aditivos de flujo, desespumantes, y similares.

Ejemplos de pigmentos orgánicos o inorgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, negro de carbón, óxido de zinc, dióxido de titanio, ftalocianina,

antraquinonas, perilenos, carbazoles, monoazo y disazobencimidazoles, rodaminas, indigoides, quinacridonas, diazopirantronas, dinitranilinas, pirazoles, diazopirantronas, dinitianilinas, pirazoles, dianisidinas, 5 pirantronas, tetracoloroisoindolinas, dioxazinas, monoazoacrilidas y antrapirimidinas. Los tintes incluyen, pero no se limitan a, tintes azo, tintes de antraquinona, tintes de xantenos, tintes de azina, combinaciones de los mismos y similares.

10 Los pigmentos orgánicos comerciales se clasifican de conformidad con el Índice de Color Internacional de conformidad con las siguientes designaciones de marca, pigmentos azules PB1, PB15, PB15:1, PB15:2, PB15:3, PB15:4, PB15:6, PB16, PB60; pigmentos marrones PB5, PB23, y PB265; 15 pigmentos verdes PG1, PG7, PG10 y PG36; pigmentos amarillos PY3, PY14, PY16, PY17, PY24, PY65, PY73, PY74, PY83, PY95, PY97, PY108, PY109, PY110, PY113, PY128, PY129, PY138, PY139, PY150, PY151, PY154, PY156, PY175, PY180 y PY213; pigmentos anaranjados PO5, PO15, PO16, PO31, PO34, PO36, PO43, PO48, 20 PO51, PO60, PO61 y PO71; pigmentos rojos PR4, PR5, PR7, PR9, PR22, PR23, PR48, PR48:2, PR49, PR112, PR122, PR123, PR149, PR166, PR168, PR170, PR177, PR179, PR190, PR202, PR206, PR207, PR224 y PR254; pigmentos violetas PV19, PV23, PV32, PV37 y PV42; pigmentos negros.

25 Ejemplos de aditivos de liberación adecuada

incluyen, pero no se limitan a, aditivos acrilados tales como Evonik TEGO Rad 2200N, 2250, 2300, 2500, 2600, 2650 y 2700 y similares; o Altana BYK UV 3500, 3505, 3510, 3530, 3570 y similares; o Dow Corning's DC-31; o cualquier otro sistema reactivo de EC propuesto para efectos similares. También son aplicables aditivos no acrilados adecuados para uso en sistemas de EC tales como Evonik TEGO Glide 100 y 440, Altana BYK-306, 307, 333, 337, 371, 373, 375, y 377; Dow Corning DC-57; Erbeck-1; Wacker Chemie ADDID 100, 130, 140, 151, y 170. Otros materiales incluyen todos los conocidos por aquellos de habilidad ordinaria en la técnica por ser útiles para modificación de tintas y recubrimientos altos en sólidos.

Ejemplos de aditivos de flujo adecuados incluyen, pero no se limitan a, aditivos acrilados tales como Evonik TEGO Rad 2100, 2200N, 2250, y 2300, y similares; o Altana BYK UV 3500, 3505, 3510, 3530, 3570 y similares; o Dow Corning DC-31; o cualquier otro sistema reactivo de EC propuesto para efectos similares. También son aplicables aditivos no acrilados adecuados para uso en sistemas EC tales como Evonik TEGO Glide 100 y 440, Altana BYK-306, 307, 333, 337, 371, 373, 375, y 377; Dow Corning DC-57; Erbeck-1; Wacker Chemie ADDID 100, 130, 140, 151, y 170. Otros materiales incluyen todos los conocidos por aquellos de habilidad ordinaria en la técnica por ser útiles para modificación de tintas y recubrimientos altos en sólidos.

Desespumantes adecuados incluyen TEGO FOAMEX N, FOAMEX 1488, 1495, 3062, 7447, 800, 8030, 805, 8050, 810, 815N, 822, 825, 830, 831, 835, 840, 842, 843, 845, 855, 860, y 883, TEGO FOAMEX K3, TEGO FOAMEX K7/K8 y TEGO TWIN 4000
5 disponible de EVONIK. Disponibles de BYK son BYK-066N, 088, 055, 057, 1790, 020, BYK-A 530, 067A, y BYK 354.

En ciertas modalidades, una o más de las capas de tinta y/o recubrimiento curables por energía pueden comprender una o más resinas no reactivas. En algunas
10 modalidades, las resinas no reactivas son solubles en monómero, tal como, por ejemplo, acrilatos y metacrilatos. Ejemplos adecuados de resinas no reactivas incluyen, pero no se limitan a, poliestireno modificado, poliéster modificado, resinas de cetona, combinaciones de los mismos, y similares.

15 La formulación particular de las tintas y/o recubrimientos usados en el método de la presente invención pueden ser variadas, tan pronto como las tintas y/o recubrimientos sean capaz de ser curados por radiación UV, ya sea debido a sus fotoiniciadores que contienen, o debido al
20 fenómeno de atrapamiento en húmedo descrito en la presente invención. Las tintas y/o recubrimientos pueden ser de cualquier tipo típicamente usado para virtualmente cualquier proceso de impresión. Por ejemplo, pero no limitado a, litográfico, flexográfico, fotograbado, digital (por ejemplo,
25 chorro de tinta), cribado, y combinaciones de los mismos, los

métodos de impresión pueden ser usados.

En otra modalidad, el constructo de impresión puede incluir depositar y curar completamente una o más de las capas de tinta y/o recubrimiento (curable por UV, a base de solvente, a base de agua, etc.), previo a aplicar subsecuentemente las capas de tinta y/o recubrimiento adicionales usando el método de atrapamiento en húmedo de la presente invención.

En otra modalidad, el constructo de impresión puede incluir aplicar tinta y/o capas de recubrimiento usando el método de atrapamiento en húmedo de la presente invención, y después aplicando subsecuentemente una o más capas de tinta y/o recubrimiento adicionales (curables por UV, a base de solvente, a base de agua, etc.), sobre la parte superior que puede o no puede ser atrapada en húmedo.

En una modalidad, un recubrimiento a base de agua que contiene una cierta cantidad de monómero, sinergista (amina), y fotoiniciador podría ser usado como la cubierta superior fotoiniciada en el proceso de atrapamiento en húmedo que inicia la cura en las capas no iniciadas subyacentes-

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos ilustran aspectos específicos de la presente invención y no pretenden limitar su alcance en ningún aspecto y no deben interpretarse así. Los siguientes ejemplos ilustran aspectos específicos de las

presentes composiciones de recubrimiento a base de agua. Los ejemplos son solamente ejemplares y no están siendo contruidos como limitantes del alcance de la materia objeto reivindicada con base en la presente descripción. Todas las partes y porcentajes en peso (% en peso o % en masa con base en el peso total), a menos que se especifique de otro modo.

Métodos de Prueba

Prueba de frotamiento de dedo

La resistencia Mar es evaluada usando una prueba de frotamiento de dedo. Un dedo es frotado hacia atrás y hacia adelante, con fuerza típica de retención y manipulación de un artículo impreso, en la capa superior del constructo curado. Si las capas impresas permanecen intactas, el constructo pasa la prueba de frotamiento de dedo. Si una o más de las capas impresas se borran, o se estropea, entonces el constructo falla la prueba de frotamiento de dedo. El propósito primario de la prueba es evaluar la curación de la superficie.

Prueba de giro de pulgar

Un pulgar es presionado con fuerza en la parte superior de la capa del constructo curado, y girado por 90 grados. Si las capas impresas permanecen intactas, el constructo pasa la prueba de giro de pulgar. Si se estropea o daña a una o más de las capas impresas (típicamente una falla de la unión entre el sustrato y la tinta/recubrimiento), entonces el constructo falla la prueba de giro de pulgar. El

propósito primario de la prueba es evaluar a través de la curación.

Prueba de frotamiento de solvente

Una bola de algodón es remojada con metiletil
5 cetona (MEK), y frotada hacia atrás y hacia adelante (es
decir, una doble frotamiento) en la capa superior del
constructo curado. El número de frotamientos dobles antes de
que se dañe al constructo curado es registrado.
Preferiblemente, el constructo soporta más de 50 frotamientos
10 dobles, preferiblemente más de 100 frotamientos dobles, y más
preferiblemente más de 500 frotamientos dobles.

Prueba de adhesión

Una pieza de cinta adhesiva 3M 810 se colocó en la
parte superior del constructo curado, y se alisó para adherir
15 la cinta a la capa superior del constructo. La cinta es
desprendida rápidamente a un ángulo de 90°. Si las capas
impresa y curada permanecen adheridas al sustrato, entonces
el constructo pasa la prueba de adhesión. Si es más del 10%
de la impresa y las capas son removidas del sustrato,
20 entonces el constructo falla la prueba de adhesión.

Cuatro muestras de cada constructo de impresión se
prepararon (a menos que se especifique de otro modo), y los
resultados de prueba reportados abajo son el promedio de las
cuatro muestras.

Ejemplo 1. Constructo de: papel no recubierto / capa de imprimación con fotoiniciador / tinta sin fotoiniciador / cubierta superior con fotoiniciador.

Se prepararon cuatro constructos de impresión sobre un sustrato de papel no recubierto. Las capas impresas sobre el sustrato fueron: capa de imprimación con fotoiniciador / tinta sin fotoiniciador / cubierta superior con fotoiniciador.

Se formuló una capa de imprimación que contiene formiato de metil benzoil (Tipo II) y etil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenil fosfinato (TPO-L) (Tipo I) como fotoiniciadores, con un aducto de dietanolamina y hexan-1,6-diol diacrilato (1,6-HDDA) como sinergista. Esta fue la capa de imprimación 1 ("P1"). La P1 fue una pasta. La formulación de P1 se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Formulación de P1

Material	%
Formiato de metil benzoilo	4.76
TPO-L	4.76
Amino acrilato (Allnex Ebecril 7100 o equivalente)	7.22
Epoxi Diacrilato de Bisfenol A (44.63% de mezcla Allnex Ebecril 3720) / 36.52 TMPTA	81.15
Claytone 40 (montmorillonita tratada, Altana/Southern Clay)	1.76
Aerosil R972 (sílice pirógena, Evonik/Degussa)	0.35
Total	100.00

La P1 se colocó hacia abajo en papel de prueba no

recubierto (BYK Chart PA-2831) con una prensa de prueba Little Joe, usando una placa de cuña de 0.4 mil (10 μ m).

Una serie de tintas litográficas de EB comercialmente disponibles de Sun Chemical se atraparon lado
5 por lado sobre la capa de imprimación usando el ajuste de prensa Little Joe. Aplicando las tintas lado por lado, se prepararon cuatro constructos, cada uno con una capa de imprimación / tinta / cubierta superior. Las cuatro tintas fueron: Negra 91182306 ("B1") (ID FLUWB943610 comercial, DPQ
10 ULT PRO.BLACK de Sun Chemical); Cian 91182266 ("C1") (ID FLUWB4483612 comercial, DPQ ULT PRO.CYAN de Sun Chemical); Magenta 91182373 ("M1") (ID FLUWB4483612 comercial, DPQ ULT PRO.MAGENTA de Sun Chemical); y Amarillo 91182365 ("Y1") (ID FLUWB2483613 comercial, DPQ ULT PRO.YELLOW de Sun Chemical)
15 (parte de la serie Sunbeam de Sun Chemical).

Un recubrimiento flexográfico UV comercialmente disponible, RCSFV0343453 (Sun Chemical) ("T1"), se atrapó sobre las tintas EB y capa de imprimación usando un probador manual de rodillo con un rodillo anilox de 165 líneas por cm
20 (pulgada).

Las capas húmedas atrapadas fueron todas curadas simultáneamente a una velocidad de línea de 29.9 m/min (98 pie/min) con una lámpara UV de vapor de mercurio a presión media ajustada a 400 Watts/pulgada (160 W/cm) de potencia de
25 entrada.

Resultó la cura completa de todas las capas.

Ejemplo 2. Constructo de: papel recubierto / capa de imprimación con fotoiniciador / tinta sin fotoiniciador / cubierta superior con fotoiniciador.

5 El Ejemplo 2 es una repetición del Ejemplo 1, excepto que el sustrato fue papel recubierto, BYK Chart 2810. Las condiciones de curación fueron idénticas al Ejemplo 1. Nuevamente, resultó la cura completa de todas las capas. No hubo desgaste o falla de giro de pulgar sobre las porciones
10 de la impresión que se cubrieron por la cubierta superior. En áreas donde las capas inferiores no fueron completamente cubiertas por la cubierta superior, solamente el negro mostró una tendencia al desgaste. Esto demuestra que es posible lograr una curva "de abajo hacia arriba" aún si un
15 fotoiniciador que contiene la cubierta superior está ausente.

Ejemplo 3. Constructo de: papel no recubierto / capa de imprimación con fotoiniciador / capa de tinta sin fotoiniciador / capa de tinta sin fotoiniciador / cubierta superior con fotoiniciador.

20 El Ejemplo 3 muestra el atrapamiento efectivo de dos capas de tinta negra no fotoiniciadas intercaladas entre una capa de imprimación fotoiniciada y una capa de cubierta superior fotoiniciada sobre papel no recubierto. Es notable que la densidad de impresión del negro es superior que la que
25 puede ser típicamente curada en una tinta negra UV.

Una capa de imprimación más viscosa (más pegajosa) se formuló para ayudar a minimizar el grado al cual ocurre el atrapamiento por transferencia de la capara de imprimación en los colores. La formulación de la capa de imprimación 2

5 ("P2") se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Formulación de P2

	Material	%
	Formiato de metil benzoilo	4.48
	TPO-L	4.39
10	amino acrilato (Allnex Ebecril 7100 o equivalente)	8.96
15	Mezcla de epoxi diacrilato de bisfenol A / TMPTA (38.91% Allnex Ebecril 3720) / (31.83% TMPTA)	70.74
	928-51 (resina interna Sun Chemical, aducto de ácido graso de Epoxi diacrilato de bisfenol A)	8.79
20	Claytone 40 (montmorillonita tratada, Altana/Southern Clay)	1.67
	Aerosil R972 (sílice pirógena, Evonik/Degussa)	0.97
	Total	100.00

25 La capa de imprimación P2 se imprimió en papel

sobre mercancías recubiertas (BYK Chart PA-2831) con una prensa de prueba Little Joe usando una placa de cuña de 0.4 mil (10 μm). Dos capas de tinta litográfica de EB negra (ambas B1) se atraparon con la capa de imprimación con el
5 ajuste Little Joe previamente mencionado usando variaciones en el grosor del tendido conocida por aquellos expertos en la técnica, con el fin de asegurar la transferencia limpia del manto al sustrato. La cubierta superior T1 se atrapó sobre la construcción completa usando la prensa de prueba Little Joe.
10 La construcción completa se curó usando una lámpara de vapor de mercurio a presión media a potencia de entrada de lámpara de 400 W/pulgada (160 W/cm), y a una velocidad de 150 pies/min (45.7 m/min).

Todas las capas se curaron a un nivel altamente
15 aceptable.

Las densidades de impresión de las tintas negras fueron superiores que las usuales. Típicamente una tinta negra impresa a una densidad mayor de 2.2 es difícil de curar. La densidad de la construcción del Ejemplo 3 promedió
20 2.35, con una desviación de muestra de 0.01, $n = 5$. En una tinta UV negra típica con contenido fotoiniciador en el intervalo 9% a 12%, la tinta sola no podría curar a esta densidad de impresión. Colocando una cubierta UV sobre la tinta podría ayudar con la resistencia al manchado, pero
25 típicamente podría todavía ser pobre unión entre la tinta y

el sustrato, y la construcción curada podría fallar la prueba de giro de pulgar. La construcción del Ejemplo 3 podría no ser frotada ni ser girada con pulgar del sustrato que demuestra la eficacia del método de la presente invención. Se debe notar que el método de la presente invención podría esperarse que efectivamente cure aún densidades superiores que la 2.35 mostrada aquí con la formulación apropiada de las capas individuales (es decir, tipo y cantidad de fotoiniciadores y/o aminos en la tinta y/o recubrimientos).

10 **Ejemplo 4. Constructo de: papel no recubierto /**
capa de imprimación con fotoiniciador / tinta sin
fotoiniciador.

El Ejemplo 4 muestra el atrapamiento en húmedo efectivo de una capa de tinta no fotoiniciada impresa sobre la parte superior de una capa de imprimación fotoiniciada, sobre papel no recubierto. No se usó capa superior de cubierta superior.

La P2 se colocó hacia abajo sobre papel de prueba no recubierto (BYK Chart PA-2831) con una prensa de prueba Little Joe, usando una placa de cuña de 0.4 mil (10 μ m).

Una serie tintas litográficas de EB comercialmente disponibles de Sun Chemical se atraparon lado por lado sobre la capa de imprimación usando el ajuste de prensa Little Joe. Aplicando las tintas lado por lado, se prepararon cuatro constructos cada uno con una capa de imprimación / tinta /

cubierta superior. Las cuatro tintas fueron B1, C1, M1, y Y1 como se describe anteriormente.

Se prepararon dos constructos del Ejemplo 4, y se curaron a diferentes velocidades, usando una lámpara de vapor de mercurio a presión media con una entrada de potencia de 400 W/pulgada (160 W/cm).

El Constructo del Ejemplo 4A se curó a una velocidad de línea de 150 pies/min (45.7 m/min). No hubo daño a cualquier color a partir de un frotamiento de dedo simple y ligeramente daño a todos los colores a partir de la prueba de giro de pulgar. Estos son resultados comercialmente aceptables.

El constructo del Ejemplo 4B se curó a una velocidad de línea de 75 pies/min (22.9 m/min). Ninguna falla de frotamiento o giro de pulgar ocurrió en cualquier color. El efecto potente del método de curación "de abajo hacia arriba" es de este modo demostrado.

Ejemplo 5: Constructo de: papel no recubierto / capa de imprimación con fotoiniciador / tinta(s) sin fotoiniciador / cubierta superior con fotoiniciador.

El Ejemplo 5 muestra el atrapamiento en húmedo exitoso de dos capas de tinta, de diferentes colores, sin fotoiniciador intercalado entre una capa de imprimación que contiene fotoiniciador y una cubierta superior que contiene fotoiniciador.

Todas las pruebas se curaron con una lámpara UV de vapor de mercurio a presión media con entrada de energía de 400 W/pulgada (160 W/cm), a una velocidad de línea de 150 pies/min (45.7 m/min). Todas las pruebas duras se curaron y
5 pasaron las pruebas tanto de frotamiento de dedo como de giro de pulgar sin problemas.

Ej. 5A (Amarillo sobre Cian): Se aplicó P2 a papel no recubierto (BYK Chart PA-2831). C1 se imprimió en la parte superior de P2; después Y1 se imprimió en la parte superior
10 de C1. La cubierta superior T1 se aplicó sobre todas las capas.

Ej. 5B (Amarillo sobre Magenta): Se aplicó P2 a papel no recubierto (BYK Chart PA-2831). M1 se imprimió en la parte superior de P2; después Y1 se imprimió en la parte
15 superior de M1. La cubierta superior T1 se aplicó sobre todas las capas.

Ej. 5C (Magenta sobre Cian): Se aplicó P2 a papel no recubierto (BYK Chart PA-2831). C1 se imprimió en la parte superior de P2; después M1 se imprimió en la parte superior
20 de C1. La cubierta superior T1 se aplicó sobre todas las capas.

Los Ejemplos 5A a 5C muestran el atrapamiento en húmedo efectivo de dos capas de tinta no fotoiniciada (colores del proceso impresos en varias configuraciones)
25 intercaladas entre una capa de imprimación fotoiniciada y una

capa de cubierta superior fotoiniciada sobre papel no recubierto. Las trampas representan el ajuste estándar para impresiones de proceso de 4-colores: negro, cian, magenta, amarillo, trampa de magenta sobre cian, trampa de amarillo sobre cian y trampa de amarillo sobre magenta. Un color atrapado con negro no es típicamente usado en impresión de proceso de 4 colores.

Las pruebas de trampa de color del proceso mostraron buena curación para todas las combinaciones estándares usadas en KCMY de impresión del proceso de 4 colores (es decir, negro, cian, magenta, amarillo). Todas las pruebas usaron P2 aplicada sobre papel en mercancías recubiertas (papel no recubierto BYK Chart PA-2831) con una prensa de prueba Little Joe usando una placa de cuña de 0.4 mil (10 μ m). Todos los colores fueron de la serie de tinta monotack litográfica de EB descritas en el Ejemplo 1 (es decir, B1, C1, M1, y Y1). El primer color hacia abajo (azul cian) se aplicó por el mismo método sobre la capa de imprimación. El segundo color hacia abajo (magenta) se aplicó por un método similar. El tercer color hacia abajo (amarillo) se aplicó sobre el segundo color hacia abajo y la capa de imprimación usando modificaciones para incrementar el grosor de la película de la tinta conocida por aquellos expertos en la técnica. La cubierta superior UV también se aplicó por el mismo método.

Ejemplo 6: Constructo de: papel no recubierto / capa de imprimación con fotoiniciador / 1^{ra} capa de cian de EB sin fotoiniciador / 2^{da} capa de cian de EB sin fotoiniciador / cubierta superior sin fotoiniciador.

5 El Ejemplo 6 muestra el atrapamiento en húmedo exitoso de dos capas de tinta fotoiniciadas con cian intercaladas entre una capa de imprimación fotoiniciada y una capa de cubierta superior no fotoiniciada sobre papel no recubierto. Este constructo demuestra un constructo de
10 atrapamiento en húmedo de cura "de abajo hacia arriba" exitosa.

Se preparó la cubierta superior 2 ("T2"), que no contiene fotoiniciador. La formulación de T2 se muestra en la Tabla 3. La cubierta superior curable por energía T2 no
15 contiene fotoiniciador, pero contiene una gran cantidad de sinergista de amino acrilato.

Tabla 3. Formulación T2

Material	%
EO-TMPTA	46.9
Mezcla de epoxi diacrilato de bisfenol A / TMPTA (15.0% Allnex Ebecril 3720) / (12.3% TMPTA)	27.3
Aducto de Dietilamina y TPGDA (Allnex Ebecril P115)	24.6
Tensoactivo de silicona, Wacker Chemie EXP-3303	1.2
Total	100.0

25 Se aplicó la capa de imprimación P2 a mercancías de

prueba (papel no recubierto BYK Chart PA-2831) con una prensa de prueba Little Joe usando una placa de cuña de 0.4 mil (10 μ m). Dos capas de tinta cian de EB (C1) se atraparon en húmedo sobre la capa de imprimación. Una cuarta capa, la cubierta superior, se aplicó por el método descrito anteriormente. Las pruebas se curaron con una lámpara UV de vapor de mercurio a presión media, con una potencia de entrada de lámpara de 400 W/pulgada (160 W/cm) a dos niveles de exposición UV (velocidad de la línea).

10 **Ej. 6A** (150 pies/min (45.7 m/min)): La prueba se curó a una velocidad de 150 pies/min (45.7 m/min). La resistencia al frotamiento se probó a 1, 2, 4, y 8 minutos post-cura. La prueba fue fácilmente estropeada por frotamiento con un dedo a 1, 2, y 4 minutos post-exposición, 15 pero menos en 8 minutos post-exposición.

Ej. 6B (75 pies/min (22.9 m/min)): La prueba se curó a una velocidad de línea de 75 pies/min (22.9 m/min). La resistencia al frotamiento se probó a 1, 2, 4, y 8 minutos post-cura. La prueba podría ser fácilmente estropeada por 20 frotamiento con un dedo a 1 y 2 minutos post-exposición. Sin embargo, a más de 4 minutos post-exposición virtualmente no ocurre estropeado. A más de 4 minutos post-exposición, esta prueba podría haber sido considerada comercialmente aceptable. A 2 horas post-exposición, esta prueba pasó 41 25 frotamientos dobles de MEK con una bola de algodón remojada

en MEK.

El Ejemplo 6 muestra que con la potencia de curación apropiada y formulación de la capa de imprimación UV (gran cantidad de amino acrilato sinergista), una cura de
5 abajo hacia arriba aceptable se puede lograr con capas de tinta(s) y cubierta superior, como es típicamente visto en la práctica comercial, con solamente la capa de imprimación que contiene fotoiniciador.

Ejemplo 7. Constructo de atrapamiento en húmedo con
10 **una capa de imprimación y una cubierta superior que contiene poliestireno reciclado injertado.**

El Ejemplo 7 muestra que el epoxi diacrilato de bisfenol A usado en P1 y P2, así como también T1 (Suncure de Sun Chemical) y T2 puede ser reemplazado con poliestireno
15 reciclado injertado (rPS), y conduce a atrapamiento en húmedo efectivo.

El Ejemplo 7 demuestra que la resina de epoxi diacrilato de bisfenol A no es crítica al desempeño del método de cura adyacente. El poliestireno reciclado
20 injertado, elaborado por métodos descritos en el documento WO 2017/139333 (Ej. 5; rPS se rompe hacia abajo y se injerta en tolueno y después se intercambia solvente por TPDGA) se usó como la resina para tanto una capa de imprimación como una cubierta superior. Varias lámparas UV se usaron para
25 curación.

La capa de imprimación UV 3 ("P3") se preparó de conformidad con la formulación en la Tabla 4. Se observa que los fotoiniciadores tienen bandas de absorción en la porción UV del espectro, es decir, longitudes de onda de 320 nm a 390 nm. La mayor desventaja de esta capa de imprimación es que tiene una tendencia al amarillo después de la exposición a luz UV. Si está detrás de las capas de tinta, el amarillamiento es suficientemente débil no para ser un problema, pero en áreas claras/blancas de la prueba, puede ser inaceptable.

Tabla 4. Formulación de P3

Material	%
rPS injertado (38.5%) en TPGDA (61.5%) (ref. R3900-150) / (24.7% rPS injertado) / (39.4% TPGDA)	64.1
EO-HDDA	22.5
Etil Michlers Cetona (Tipo II PI y amina sinergista)	2.7
TPO (Tipo I PI, óxido de 2,4,6- Trimetilbenzoil-difenilfosfina)	3.2
EHA (Amina sinergista, 2-Etilhexil-4- dimetilaminobenzoato) (ref. R3997-76-1)	7.5
Total	100.0

La cubierta superior UV 3 ("T3") se preparó de

conformidad con la formulación en la Tabla 5.

Tabla 5. Formulación de T3

	Material	%
	rPS injertado	3.5
5	Isooctil Acrilato	4.5
	Triciclododecan Dimetanol Diacrilato	8.9
	Inhibidor (61.5% MEHQ a 38.5% de Fenotiazina)	0.02
	Allnex P115	11.1
10	TPGDA	5.7
	(EO) ₃ TMPTA	54.08
	Benzofenona (Tipo II PI)	6.6
	Hidroxiciclohexil Fenilcetona (Tipo I PI)	3.3
15	TegoRad 2300 (Evonik, flujo de acrilato funcional/aditivo de liberación)	0.7
	BYK-361N (BYK-Chemie, aditivo de flujo)	0.80
	Airex 920 (Evonik, desespumante)	0.80
	Total	100.00

20 Se obtuvo tinta litográfica 2 amarilla libre de fotoiniciador ("Y2") procurando una muestra de tinta litográfica UV comercial de Sun Chemical Starlux G7 Pro Yellow (FLYSV2484086) de la instalación de manufacturación inmediatamente previo a la adición del fotoiniciador. Todos
25 los otros ingredientes normalmente en la fórmula estuvieron

presentes.

Una tira estrecha de P3 se recubrió sobre papel recubierto (BYK Chart 2810) con una prensa de prueba Little Joe usando una placa de cuña de 0.4 mil (10 μm). Una tira más
5 ancha de Y2 (es decir, una porción de la tira de Y2 fue directamente sobre el sustrato, sin una capa de imprimación) fue atrapada sobre la capa de imprimación usando el mismo método de impresión. Una tira todavía más ancha de T3 se aplicó sobre todas las otras capas usando una barra #4 Mayer.
10 Todas las capas se curaron simultáneamente usando un ajuste de 2 lámparas a una velocidad en húmedo de 100 pies/min (30.5 m/min) y un espacio de 1 a 2 segundos entre las exposiciones de la lámpara.

Lámpara #1: UV-LED con salida de pico a 395 nm,
15 intensidad de 20 W/cm² (es decir, irradiancia), con un hueco de aire de 10 mm.

Lámpara #2: UV-Hg-vapor, con una potencia de entrada de lámpara de 200 W/pulgada (80 W/cm).

Imprimiendo anchuras variantes de cada capa, se
20 obtuvieron los siguientes constructos:

Ej. 7A: sustrato / T3

Ej. 7B: sustrato / Y2 / T3

Ej. 7C: sustrato / P3 / Y2 / T3

Frotando un dedo a través de la impresión mostró
25 que todas las áreas estuvieron bien curadas con buena

adhesión al sustrato. Es decir, todos los constructos 7A (solamente T3), 7B (Y2 y T3), y 7C (P3, Y2, y T3) tienen buena adhesión al sustrato. La adhesión (probada con cinta 3M 810) fue también alta en todos los sustratos que el recubrimiento de arcilla se removió del papel. La cura excelente permitió una densidad de color del amarillo = 1.16, la cual es más fuerte que la requerida típicamente para el proceso de impresión.

Ejemplo 8. Curación con solamente UV-LED.

Un constructo de impresión idéntico al Ejemplo 7 se expuso solamente a la lámpara UV-LED a las mismas condiciones como en el Ejemplo 7. Las áreas subyacentes por capa de imprimación UV P3 mostraron buena adhesión y resistencia al frotamiento. La cura completa fue excelente. La cubierta superior UV T3 fue ligeramente desgastada sobre la superficie como es típico cuando se curan recubrimientos con UV-LED. Este ejemplo mostró que P3 es muy efectivamente activada por luz UV-LED y que las lámparas de mercurio no son absolutamente necesarias para lograr la cura completa.

Ejemplo 9. Curación con UV-LED y una lámpara UV de mercurio con entrada de potencia inferior.

Un constructo de impresión idéntico al Ejemplo 7 y Ejemplo 8 se expuso a UV-LED, y después se pasó bajo una lámpara UV de vapor de mercurio a presión media con potencia de entrada de 100 W/pulgada (40 W/cm). Se mostró que menos

energía a partir de la lámpara de vapor de mercurio se necesitan que aquella usada en el Ejemplo 7 para proporcionar la cubierta superior de superficie viscosa y libre de desgaste. Es decir, pruebas procesadas con la UV-LED como en
5 el Ejemplo 7, y después además curadas con una lámpara de vapor de mercurio ajustadas a una potencia de entrada inferior, podrían ser consideradas resistentes al desgaste a través de todas las regiones de la prueba (1, 2, o 3 capas totales), con tan poco como 100 W/pulgada (40 W/cm) a 200
10 pies/min (61 m/min).

Ejemplo 10. Optimización de formulación.

El Ejemplo 10 se diseñó para probar formulaciones con cantidades variantes de fotoiniciadores y sinergistas para optimizar el desempeño de varias tintas y/o
15 recubrimientos (es decir, capas de imprimación, tintas, y cubiertas superiores).

Los Ejemplos 10A a 10I se diseñaron para probar el efecto de variar las cantidades de fotoiniciadores y sinergistas en una o más capas del constructo de impresión de
20 atrapamiento en húmedo (es decir, tintas y/o recubrimientos). Se entiende que estos Ejemplos son no limitantes, y que un experto en la técnica de formulaciones de tinta y recubrimiento podría elegir diferentes tipos y cantidades de materias primas, con base en las propiedades requeridas de
25 las tintas y/o recubrimientos de conformidad con el uso

final.

Las capas de imprimación P4 a P8, que contienen cantidades variantes de fotoiniciador y amina sinergista, se prepararon para ser probadas en los Ejemplos 10A a 10I. Las formulaciones de capas de imprimación P4 a P8 se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Formulaciones de P4 a P8

	P4	P5	P6	P7	P8
Resina Variplus AP	5.11	5.03	5.01	4.93	5.02
amino acrilato Photocril A101	11.16	10.98	10.95	10.78	10.97
TPGDA	25.44	25.04	24.96	24.57	25.01
TMPTA	54.02	53.15	53.00	52.16	53.10
Airex 920	0.62	0.61	0.61	0.60	0.61
TPO-L	3.65	5.19	3.58	5.00	4.39
EMK			1.89	1.96	0.90
Total	100	100	100	100	100

Las cubiertas superiores T4 a T6 fueron preparadas para ser probadas en los Ejemplos 10A a 10I. Las formulaciones de T4 a T6 se mostraron en la Tabla 7.

Tabla 7. Formulaciones de T4 a T6

		T4	T5	T6
5	RPS injertado	3.50	3.37	3.43
	Isooctil acrilato	4.50	4.34	4.41
	Sartomer SR833S	8.99	8.67	8.82
	(EO) ₃ TMPTA	54.47	52.53	53.43
	Photocril A101	11.19	10.79	10.98
	TPGDA	5.70	5.49	5.59
10	62MEHQ:38Fenotiazina (inhibidor)	0.02	0.02	0.02
	Benzofenona	6.62	6.38	6.49
	Hidroxiciclohexil fenil cetona	3.30	3.18	3.24
15	TPO-L		3.59	1.90
	TegoRad 2250	0.70	0.67	0.69
	BYK 361N	0.76	0.73	0.75
	Airex 920	0.25	0.24	0.25
	Total	100	100	100

20 Se usó tinta Y2 litográfica, libre de
fotoiniciador, curable por energía amarilla, como la capa de
tinta intermediaria en todos los Ejemplos 10A a 10I.

25 Todas las corridas se realizaron usando papel BYK
Chart 2810 (recubierto). El primer recubrimiento hacia abajo
(capa de imprimación) se aplicó usando un probador manual

flexográfico afilado con 800 líneas por pulgada (volumen de 1.7 bcm) anilox. La tinta libre de fotoiniciador amarillo Y2 se aplicó usando un probador manual flexográfico afilado con 360 líneas por pulgada (volumen de 4.23 bcm) anilox. La

5 cubierta superior se aplicó usando un probador manual flexográfico de 2 rodillos con 440 líneas por pulgada (volumen 3.35 bcm). Se hicieron dos pruebas para cada uno de los constructos 10A a 10I.

Los constructos usados para cada uno de los

10 Ejemplos 10A a 10I se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Constructos de los Ejemplos 10A a 10I

Ej.	Sustrato	Capa		
		1	2	3
15 10A	Papel recubierto BYK 2810	P4	Y2	T4
10B	Papel recubierto BYK 2810	P5	Y2	T4
20 10C	Papel recubierto BYK 2810	P6	Y2	T4
10D	Papel recubierto BYK 2810	P7	Y2	T4
25 10E	Papel recubierto BYK 2810	P4	Y2	T5

Ej.	Sustrato	Capa		
		1	2	3
10F	Papel recubierto BYK 2810	P5	Y2	T5
10G	Papel recubierto BYK 2810	P6	Y2	T5
10H	Papel recubierto BYK 2810	P7	Y2	T5
10I	Papel recubierto BYK 2810	P8	Y2	T6

Las pruebas se curaron con pasos a 100 pies/min (30.5 m/min) bajo dos lámparas UV con 1 a 2 segundos entre las exposiciones. La primera lámpara fue una lámpara UV-LED (395 nm) ajustada a potencia de 67%, y la segunda lámpara fue una lámpara de vapor de mercurio a presión media ajustada a una potencia de 25%. El intento fue irradiar con dosificaciones iguales (densidad de energía) de cada lámpara en la porción UVA del espectro (320 nm a 390 nm). Los valores teóricos de la exposición UVA para la plataforma UV-LED estuvieron a una dosificación (densidad de energía) de 57 mJ/cm², e intensidad (irradiancia) de 0.60 W/cm². Los valores teóricos de exposición UVA o la plataforma de vapor de mercurio de presión media UV estuvieron a una dosificación

(densidad de energía) de 57 mJ/cm² e intensidad (irradiancia) de 0.41 W/cm². Valores medidos promedio para UVA de las exposiciones combinadas fueron dosificaciones de 115 mJ/cm² (densidad de energía) e intensidad de 0.91 W/cm² (irradiancia). Los valores medidos promedio para UVB (280 nm a 320 nm) de las exposiciones combinadas fueron a dosificaciones de 57 mJ/cm², e intensidad de 0.40 W/cm². Los valores medidos promedio para UVC (250 nm a 260 nm) de las exposiciones combinadas fueron dosificaciones de 10 mJ/cm², e intensidad de 0.05 W/cm². La adhesión de la cinta se probó usando una cinta adhesiva 3M 810, y un valor de "excelente" significa sin falla adhesiva ocurrida dentro o entre la cubierta superior / tinta / capas de imprimación y el sustrato, típicamente el recubrimiento de papel sienta desprendido del sustrato de papel.

La densidad de color se midió con un espectrodensitómetro X-Rite. El brillo sobre el amarillo se midió con un medidor micro-TRI-brillo BYK a 60 grados. Los valores para la densidad de color y brillo sobre el amarillo para los Ejemplos 10A a 10I se muestran en la Tabla 9 abajo.

Tabla 9. Densidad de color y brillo sobre el amarillo de los Ejemplos 10A a 10I

Ej.	Densidad de color	Brillo sobre amarillo
10A	0.97	86.1
10B	1.00	86.4
10C	1.00	86.4
10D	0.99	89.0
10E	0.95	89.4
10F	1.01	89.0
10G	1.02	89.6
10H	1.00	88.8
10I	0.99	87.5

Las pruebas se evaluaron por frotamiento de dedo, giro de dedo, resistencia al frotamiento de MEK, y adhesión de cinta. Las pruebas para la resistencia al frotamiento de MEK se detuvieron a 1000 frotamientos debido a que cualquiera mayor de 500 frotamientos de MEK es considerado excelente desde un punto de vista comercial. Los resultados se muestran en la Tabla 10 abajo.

Tabla 10. Desempeño de los Ejemplos 10A a 10I

	Ej.	Prueba	TPO-L en capa de imprimación	EMK en capa de imprimación	TPO-L en Cubierta superior	Frotamiento de dedo	Giro de pulgar ¹	Frotamientos de MEK ¹	Adhesión de cinta ¹
5	10A	1	3.65%	0.00%	0.00%	Sin estropeamiento	Estropeamiento ligero	780	Excelente
		2	3.65%	0.00%	0.00%	Sin estropeamiento	Estropeamiento ligero	1000	Excelente
10	10B	1	5.19%	0.00%	0.00%	Muy ligero estropeamiento	Estropeamiento ligero	1000	Excelente
		2	5.19%	0.00%	0.00%	Muy ligero estropeamiento	Estropeamiento ligero	1000	Excelente
15	10C	1	3.58%	1.89%	0.00%	Muy ligero estropeamiento	Estropeamiento ligero	975	Excelente
		2	3.58%	1.89%	0.00%	Muy ligero estropeamiento	Estropeamiento ligero	1000	Excelente
20	10D	1	5.00%	1.96%	0.00%	Sin estropeamiento	Estropeamiento muy ligero	1000	Excelente
		2	5.00%	1.96%	0.00%	Sin estropeamiento	Estropeamiento muy ligero	1000	Excelente
25	10E	1	3.65%	0.00%	3.59%	Sin estropeamiento	Sin estropeamiento	1000	Excelente

	Ej.	Prueba	TPO-L en capa de imprimac ión	EMK en capa de imprimaci ón	TPO-L en Cubierta superior	Frotamie nto de dedo	Giro de pulgar¹	Frotamie ntos de MEK¹	Adhesión de cinta¹
5		2	3.65%	0.00%	3.59%	Sin estropeam iento	Sin estropea miento	1000	Excelente
10	10F	1	5.19%	0.00%	3.59%	Muy ligero estropeam iento	Estropea miento muy ligero	1000	Excelente
		2	5.19%	0.00%	3.59%	Muy ligero estropeam iento	Estropea miento muy ligero	1000	Excelente
15	10G	1	3.58%	1.89%	3.59%	Sin estropeam iento	Sin estropea miento	1000	Excelente
		2	3.58%	1.89%	3.59%	Sin estropeam iento	Sin estropea miento	990	Excelente
20	10H	1	5.00%	1.96%	3.59%	Sin estropeam iento	Sin estropea miento	1000	Excelente
		2	5.00%	1.96%	3.59%	Sin estropeam iento	Sin estropea miento	1000	Excelente
	10I	1	4.39%	0.90%	1.90%	Estropea miento ligero	Paso de línea límite	1000	Excelente
		2	4.39%	0.90%	1.90%	Estropea miento ligero	Paso de línea límite	1000	Excelente

frotamientos de MEK, y resultados de prueba de adhesión de cinta en la Tabla 9 son considerados aceptables.

Uno de los parámetros de formulación examinados fue el efecto de incluir una amina sinergista en una o más de las formulaciones de tinta y/o recubrimiento en un constructo. Por ejemplo, mientras la amina sinergista puede estar presente en cualquiera de la tinta y/o capas de recubrimiento, los Ejemplos 10A a 10I muestran que tan pronto como la capa de imprimación o cubierta superior, o ambas, contengan una amina sinergista, después que no es necesario incluir una amina sinergista en las capas de tinta intermediarias para lograr buen desempeño.

Ejemplo 11. Curación del constructo 10E con solamente lámpara de mercurio UV.

El constructo usado en el Ejemplo 10E se preparó, y curó con solamente lámpara de vapor de mercurio a presión media UV (es decir, la lámpara UV-LED se apagó). La dosificación e intensidad UV total fue la misma como en el Ejemplo 10. La lámpara de vapor de mercurio a presión media se incrementó a 50% de potencia, con la velocidad de la línea a 100 pies/min (30.5 m/min). Esto aseguró que la misma dosificación UV se recibió en el intervalo UV como para el Ejemplo 10E.

Los resultados de frotamiento de dedo y giro de pulgar fueron comparables con el Ejemplo 10E. La densidad de

color promedió 0.98, ligeramente superior que el Ejemplo 10E. El brillo sobre amarillo se midió a 60° promediado 92.3, significativamente superior que el Ejemplo 10E. El brillo superior es usualmente indicativo de cura más completa. Sin embargo, la variabilidad de tanto los valores de brillo como densidad fue superior en este ejemplo que para el Ejemplo 10E (por ejemplo, desviaciones estándares de 0.07 contra 0.01 para densidad y 0.8 contra 0.2 para brillo de 60°). La adhesión de cinta fue excelente, y fue idéntica al Ejemplo 10E.

Ejemplo 12. Atrapamiento en húmedo en sustrato de película de poliéster polimérico con curación LED

Los constructos de impresión de atrapamiento en húmedo de película de poliéster no tratada Sarafil (Poliplex Company) / tinta de proceso litográfico curable de ED sin fotoiniciador (series Sunbeam de Sun Chemical) / cubierta superior curable por LED. Las tintas usadas fueron negro 46 Sunbeam ELM ("B2"), cian 25 Sunbeam ELM ("C2"), magenta 27 Sunbeam ELM ("M2"), y amarillo 26 Sunbeam ELM ("Y3"). La cubierta superior LED fue ya sea LED012 de Kustom-Group Company ("T7") o cubierta superior "T8", la formulación la cual se muestra en la Tabla 11. La viscosidad de T8 fue 190 mPas, medida a una temperatura de 25°C, y una velocidad de corte de $D = 50$ 1/s.

Tabla 11. Formulación de la cubierta superior LED

T8

	Materias primas	% en peso
	Trimetilolpropan triacrilato	26.20
5	Dipropilenglicol diacrilato	18.00
	Bisfenol-A-diglicidiléter-diacrilato	32.00
	Aminoacrilato (aducto de GPTA y dietilamina)	10.30
10	Inhibidor de polimerización	0.30
	desespumante	0.20
	Aditivo deslizante	0.20
	Óxido de Fenil-bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina	1.00
15	Etil (2,4,6-trimetilbenzoil) fenil fosfinato	4.00
	2-Isopropiltioxantona (ITX)	2.60
	Etil-N,N-dimetilaminobenzoato (EDB)	5.00
20	Ditrimetilolpropan tetraacrilato (DITMPTA)	0.20
	Total	100.00

Las tintas litográficas se aplicaron sobre los
 25 sustratos plásticos con el probador de laboratorio de tinta

offset C-5 de IGT Company. Los rodillos del distribuidor se recubrieron con 250 mg de tinta y se corrieron por 2 minutos, antes que la tinta se ajustara al rodillo de tinta por 1 minuto. Después, se hicieron las impresiones de tinta.

5 Inmediatamente después de la aplicación de la tinta, la cubierta superior se aplicó húmeda en húmeda. La cubierta superior LED se aplicó con un rodillo anilox (200 líneas por pulgada) usando una unidad de recubrimiento automatizada de BYK-Gardner, la cual dio un peso de película de

10 aproximadamente 4 g/m².

Las impresiones estratificadas atrapadas en húmedo se curaron con LED con dos pasos con un secador LED Phoseon (8 W a 395 nm). Las dosis aplicadas de energía se midieron con el radiómetro Powerpuck-II de EIT Company. Las dosis

15 aplicadas fueron UVA = 7.5 mJ/cm², UVA2 = 58.0 mJ/cm², y UVV = 125 mJ/cm² por paso.

El grado de cura de superficie se evaluó por la prueba de giro de pulgar, donde el pulgar se oprimió sobre la superficie del constructo impreso con fuerza y giro moderado.

20 Si no se formaron marcas desgastantes o significantes, entonces las capas curadas pasaron la prueba.

La cura completa se evaluó usando una prueba de "compensación" al lado posterior de la tinta curada con UV. Las impresiones curadas con UV de las tintas, las cuales

25 fueron impresas con densidades ópticas de 1.6 a 2.2, se

removieron en conjunto con la cubierta superior curada a partir de los sustratos plásticos por una fuerte película adhesiva y el lado posterior de la tinta se cubrió con un papel indicador blanco. Después, con una presión de 10
5 toneladas, el lado posterior de la tinta impresa y el papel indicador plano se comprimieron en conjunto. La presión se incrementó a 10 toneladas dentro de aproximadamente 5 segundos, y una vez que la presión de 10 toneladas se alcanzó sobre el indicador de presión, la presión se liberó
10 inmediatamente. El papel indicador después se removió de la impresión, y la cantidad de tinta transferida en el papel indicador se midió por un densitómetro. Como una regla, a inferior la cantidad de tinta transferida, inferior las lecturas en el densitómetro, y mejor la cura. Una buena tinta
15 curada mostró una densidad óptica transferida de menos de 0.1 unidades.

Los resultados para la cura de superficie y cura completa se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Evaluaciones de cura de los Ejemplos 12A a 12H.

5		Ej. 12A	Ej. 12B	Ej. 12C	Ej. 12D	Ej. 12E	Ej. 12F	Ej. 12G	Ej. 12H
	Tinta	Y3	C2	M2	B2	Y3	C2	M2	B2
	Recubrimiento- LED	T7	T7	T7	T7				
	Recubrimiento- LED					T8	T8	T8	T8
10	Densidad óptica impresa (unidades))	1.64	2.1	1.96	2.2	1.67	2.1	1.96	2.01
15	Prueba de giro de pulgar sobre el recubrimiento superior	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa
20	Prueba de compensación en el lado posterior de la tinta (unidades de densidad óptica)	0.01	0.02	0.03	0.06	0.01	0.02	0.02	0.05

Los resultados de prueba de curación de compensación en la Tabla 12 indican que las tintas EB son

completamente curadas por detrás de la cubierta superior con LED, aún aunque las tintas EB no contienen fotoiniciador. Los experimentos comparativos con tintas Y3, C2, M2, y B2 sin la cubierta superior de LED no mostraron algún grado de cura y
5 fallaron las pruebas de curación.

De este modo, los Ejemplos 12A a 12H muestran el atrapamiento en húmedo efectivo de una capa de tinta de proceso no fotoiniciado por detrás de una cubierta superior fotoiniciada sobre película de poliéster no tratada usando
10 radiación UV-LED para curar el sistema.

Ejemplo 13. Atrapamiento en húmedo sobre película de polipropileno polimérica.

El Ejemplo 13 es el mismo como el Ejemplo 12, excepto que la película H1-LS de polipropileno orientada no
15 tratada (Jindal Polifilms) se usó como el sustrato. Los resultados de evaluación de cura se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Evaluación de cura de los Ejemplos 13A a 13H

		Ej. 13A	Ej. 13B	Ej. 13C	Ej. 13D	Ej. 13E	Ej. 13F	Ej. 13G	Ej. 13H
5	Tinta	Y3	C2	M2	B2	Y3	C2	M2	B2
	Recubrimiento-LED	T7	T7	T7	T7				
	Recubrimiento-LED					T8	T8	T8	T8
	Densidad óptica impresa (unidades))	1.85	1.79	1.97	2.10	1.85	2.10	1.96	2.01
10	Prueba de giro de pulgar sobre el recubrimiento superior	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa
	Prueba de compensación en el lado posterior de la tinta (unidades de densidad óptica)	0.01	0.02	0.03	0.07	0.01	0.02	0.02	0.04

Los resultados de prueba de curación por compensación en la Tabla 13 indican que la tinta EB es completamente curada por detrás de la cubierta superior LED, aún aunque la tinta EB no contiene fotoiniciador. Los experimentos comparativos con tintas Y3, C2, M2, y B2 sin la cubierta superior LED no muestran algún grado de cura y fallan las pruebas de curación.

Ejemplo 14. Atrapamiento en húmedo sobre película de tereftalato de polietileno polimérico.

El Ejemplo 14 es el mismo como el Ejemplo 12, excepto que la película de tereftalato de polietileno no tratado Milar 813 (Du Pont) se usó como el sustrato. Los resultados de evaluación de cura se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Evaluación de cura de los Ejemplos 14A a 14H

	Ej. 14A	Ej. 14B	Ej. 14C	Ej. 14D	Ej. 14E	Ej. 14F	Ej. 14G	Ej. 14H
Tinta	Y3	C2	M2	B2	Y3	C2	M2	B2
Recubrimiento-LED	T7	T7	T7	T7				
Recubrimiento-LED					T8	T8	T8	T8
Densidad óptica impresa (unidades))	1.68	1.89	1.95	2.10	1.67	1.80	1.93	2.11
Prueba de giro de pulgar sobre el recubrimiento superior	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa
Prueba de compensación en el lado posterior de la tinta (unidades de densidad óptica)	0.01	0.01	0.03	0.07	0.01	0.02	0.02	0.06

Ejemplo 15. Constructo de: papel no recubierto / primer sin fotoiniciador / tinta negra con fotoiniciador.

El Ejemplo 15 muestra el atrapamiento en húmedo efectivo de una tinta negra fotoiniciada impresa sobre la parte superior de una capa de imprimación no fotoiniciada en papel no recubierto, con curación de capas simultáneas.

Capas de imprimación elaboradas de materiales curables por UV (sin fotoiniciador) (P9 a P11) se aplicaron a papel de prueba no recubierto BYK Chart PA-2831 y se imprimieron con una tinta negra que contiene fotoiniciador. Las formulaciones de capas de imprimación P9 a P11 se muestran en la Tabla 15, y las formulaciones de las tintas negras B3 y B4 se muestran en la Tabla 16.

Tabla 15. Formulaciones de capas de imprimación P9 a P11

Materiales	P9	P10	P11
Ebecril 3720	32.86%	33.00%	33.29%
Epoxi Diacrilato de Bis-A modificado con ácido graso; 928-51	17.92%	17.99%	21.12%
Claytone HY	2.01%	2.02%	3.20%
IGM-EHA*	4.97%	4.99%	0.00%
TMPPTA	26.89%	27.00%	27.24%
TPGDA	15.35%	5.00%	15.14%
Miwon Photocril A-101*	0.00%	10.00%	0.00%
Total	100.00%	100.00%	100.00%
*Material que contiene amina total	4.97%	14.99%	0.00%

Los materiales que contienen amina son IGM-EHA 2-Etilhexil-4-dimetilaminobenzoato de peso molecular 277.4 CAS No. 21245-02-3 y Miwon Photocril A-101 el cual (contacto personal con el personal técnico Miwon) se describe como un

5 aducto de dietil amina y TPGDA.

Tabla 16. Formulaciones de tintas negras B3 y B4

Fórmulas de tinta negra	B3	B4
¹ Negro Neutral Suncarte, SCC50V*	76.00%	76.08%
EO-TMPTA	24.00%	20.02%
10 Miwon Photocril A-101*	0.00%	3.90%
Total	100.00%	100.00%
*Material que contiene amina total	3.33%	7.24%
Contenido total de fotoiniciador	8.77%	8.78%

15 ¹Sun Chemical Corp.

Tanto la capa de imprimación como la tinta se aplicaron usando una prensa de prueba Little Joe equipada con una placa de cuña de 0.4 mil (10.2 μ m). La segunda capa se

20 atrapó en húmedo sobre la primera. Las trampas limpias se aseguraron utilizando métodos de prueba y manipulación de fórmula, por ejemplo, compensaciones de impresión y entintado, conocidas por aquellos expertos en la técnica. La construcción del compuesto (húmeda) se curó por irradiación

25 con luz UV generada por una lámpara de vapor de mercurio a

presión media a una velocidad de banda de 100 pies/min (30.5 m/min) y una compensación de potencia de 400 W/pulgadas (160 W/cm). La exposición de energía (dosificación e intensidad) bajo esta condición se midió con un dispositivo EIT Powerpuck como:

UVA	174 mJ/cm ²	1.186 W/cm ²
UVB	195 mJ/cm ²	1.206 W/cm ²
UVC	24 mJ/cm ²	0.141 W/cm ²

La densidad de impresión visual (V) se midió con un espectrodensitómetro X-Rite Modelo 939. Las impresiones se probaron usando las pruebas de dedo de giro y frotamiento de dedo como se describe anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. Evaluación de los Ejemplos 15A a 15E.

Ej.	Capa de imprimación	Capa de imprimación (EHA)	Capa de imprimación (A-101)	Tinta	Tinta (agrega da A- 101)	Densidad de color de impresión (V)	Prueba de giro de pulgar	Prueba de frotamiento
15A	P10	4.99%	10.00%	B4	3.90%	1.78	PASA	PASA
15B	P9	4.97%	ninguna	B4	3.90%	1.85	PASA	PASA
15C	P9	4.97%	ninguna	B3	ninguna	1.91	PASA	PASA
15D	P10	4.99%	10.00%	B3	ninguna	1.69	PASA	PASA
15E	P11	ninguna	ninguna	B3	ninguna	2.06	PASA	PASA

Se encontró que no fue necesario agregar una amina en ya sea la capa de imprimación o la tinta negra con el fin de asegurar buena cura. También se encontró que niveles superiores de amina hacen la transferencia a densidades de impresión deseadas más difícil. Se debe notar que existe amina terciaria presente en el envase fotoiniciador de la tinta negra. La tinta negra contiene 2.08% de Irgacure 369 (el cual contiene un grupo de amina terciaria en la molécula), y 1.25% de EMK de etilo (el cual contiene dos grupos amina terciaria en la molécula).

Ejemplo 16. Constructo de: papel no recubierto / tinta negra con fotoiniciador / cubierta superior sin fotoiniciador

El Ejemplo 16 muestra el atrapamiento en húmedo efectivo de una tinta negra fotoiniciada por detrás de una cubierta superior no fotoiniciada sobre papel no recubierto, con cura simultánea de ambas capas.

Las cubiertas superiores elaboradas de materiales curables por UV (sin fotoiniciador) (T9 y T10) se imprimieron sobre tinta negra que contiene fotoiniciador sobre papel no recubierto (BYK Chart PA-2831). Las formulaciones de T9 y T10 se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Formulaciones de cubiertas superiores T9 y T10

Materiales	T9	T10
Ebecril 3720	11.57%	11.56%
EO-TMPTA	20.75%	20.72%
TMPTA	31.57%	31.53%
TPGDA	35.10%	21.09%
Miwon Photocril A101*	0.00%	14.10%
TegoRad 2300	0.69%	0.69%
Airex 920	0.31%	0.31%
Total	100.00%	100.00%

*Material que contiene amina

La tinta negra B3 curable UV se imprimió por el método de Ejemplo 15 sobre papel de prueba no BYK Chart PA-2831. Las cubiertas superiores curables por UV que no contienen fotoiniciador (T9 y T10) se cubrieron sobre la tinta negra usando una barra #3 Mayer mientras la tinta está todavía húmeda. La construcción del compuesto (húmeda) se curó por irradiación con luz UV por el método de Ejemplo 15. Las cubiertas superiores con y sin aminas se probaron.

La densidad de impresión visual (V) de los constructos 16A fue 2.12, y el valor de V fue 1.99 para los constructos 16B. Cada uno de los Ejemplos 16A y 16B se probó a varios tiempos post-curación usando la prueba de giro de

pulgar y prueba de frotamiento de dedo. Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19. Evaluación de los Ejemplos 16A y 16B

Ej.	Cubierta superior	Tiempo (Min) Post-Curación	Prueba de giro de pulgar		Prueba de frotamiento de dedo	
			P/F	Estropeamiento	P/F	Estropeamiento
16A	T9	1	Pasa	Ligero	Falla	Desgastado
		2	Pasa	Muy Ligero	Falla	Ligero
		4	Pasa	Muy Ligero	Falla	Ligero
		8	Pasa	Muy Ligero	Falla	Ligero
16B	T10	1	Pasa	Muy Ligero	Falla	Ligero
		2	Pasa	Ninguna	Pasa	Ninguna
		4	Pasa	Ninguna	Pasa	Ninguna
		8	Pasa	Ninguna	Pasa	Ninguna

Se encontró que para que la cura comercialmente aceptable tome lugar, se prefiere un nivel significativo de amina en la cubierta superior. Sin la presente de amina en la cubierta superior, se pueden pasar la prueba de giro de pulgar y prueba de frotamiento de dedo. Sin embargo, la superficie permanece muy ligeramente desgastada y marcas visibles se pueden hacerse cuando se frota un dedo sobre el recubrimiento curado, lo cual no es comercialmente preferido.

También existe algún endurecimiento post-curación de la cubierta superior que ocurre dentro de minutos de exposición a radiación UV, así un resultado comercialmente aceptable no se obtiene inmediatamente post-curación, sino preferiblemente
5 varios minutos posteriormente.

**Ejemplo 17. Constructo de: papel no recubierto /
primer sin fotoiniciador / tinta negra con fotoiniciador /
cubierta superior sin fotoiniciador.**

La tinta fotoiniciada negra se colocó entre las
10 capas de capa de imprimación y cubierta superior que no
contienen fotoiniciador.

Se hicieron pruebas sobre un papel de prueba no
recubierto BYK Chart PA-2831. La primera capa hacia abajo fue
capa de imprimación P11 curable por UV no iniciada, usando la
15 prensa de prueba Little Joe como se describe en el Ejemplo
15. La segunda capa hacia abajo, la tinta negra fotoiniciada
B3, se atrapó en húmedo sobre la capa de imprimación, usando
una prensa de prueba Little Joe como se describe en el
Ejemplo 15. La tercera capa hacia abajo, cubierta superior
20 T10 curable por UV no iniciada, se atrapó en húmedo sobre las
dos capas previas usando una barra Mayer por el método de
Ejemplo 16. Todas las capas se curaron simultáneamente por
exposición a luz UV a las condiciones descritas en el Ejemplo
15.

25 Se hicieron pruebas a densidad de impresión visual

tan baja como 1.86 y tan alta como 2.18, como se mide con un espectrodensitómetro X-Rite modelo 939, con los siguientes resultados:

• La prueba de giro de pulgar se pasó en 1 a 2
5 minutos post-curación.

• La prueba de desgaste de frotamiento de dedo se pasó en 1 a 2 minutos post-curación.

• La prueba de adhesión de cinta adhesiva de cinta 3M 810 se pasó a 10 minutos post-curación con entre 0% y 30%
10 de falla de unión en la porción no impresa de la tarjeta de prueba PA-2831. El modo de falla fue entre la tinta y la capa de imprimación.

• La resistencia a la frotación del solvente (a $V = 1.88$) se observó a 60 minutos post-cura por ser 95
15 frotamientos dobles usando una bola de algodón impregnada con MEK, sobre la porción impresa de negro de la tarjeta de prueba PA-2831.

El Ejemplo 17 muestra el atrapamiento en húmedo efectivo de una tinta fotoiniciada negra intercalada entre
20 una capa de imprimación no fotoiniciada y una cubierta superior no fotoiniciada sobre papel no recubierto, con curación simultánea de todas las capas.

Ejemplo 18. Constructo de: papel recubierto / tinta amarilla no fotoiniciada / cubierta superior híbrida con fotoiniciador.

El Ejemplo 18 muestra el atrapamiento en húmedo
5 efectivo de una cubierta superior híbrida a base de agua que
contiene fotoiniciador impresa sobre la parte superior de una
tinta UV no fotoiniciada amarilla (Ejemplo 18B). El Ejemplo
18 también mostró que la cubierta superior híbrida puede ser
curada como una capa única (Ejemplo 18A).

10 La tinta UV no fotoiniciada amarilla Y4 se elaboró
combinando Y3 con 9.7% de amino acrilato Photocril A101 de
Miwon.

La cubierta superior híbrida T11 es una mezcla de
recubrimiento a base de agua, Dicoat AE-1349 (Sun Chemical),
15 con materiales curables por energía y fotoiniciadores. Los
materiales curables por energía incluyen poliéter acrilato
Laromer PO 94F de BASF, amino acrilato Photocril A101 de
Miwon, e Irgacure 754 y fotoiniciadores TPO-L de IGM Resins.
La cubierta superior híbrida a base de agua terminada T11 fue
20 48.5% de sólidos. La fórmula de T11 se muestra en la Tabla
20.

Tabla 20. Formulación de la cubierta superior T11

Materiales	%
Dicoat AE-1349 (recubrimiento a base de agua)	51.8
Agua desionizada	18.7
Laromer PO 94F	18.1
Photocril A101	7.5
Irgacure 754	2.0
TPO-L	1.9
Total	100.0

Ej. 18A:

T11 se aplicó a papel recubierto BYK Chart 2810 con una barra #4 Mayer, se secó a 90°C por 60 segundos, y se curó con una lámpara UV de vapor de mercurio con una potencia de entrada de lámpara de 400 W/pulgada (157.48 W/cm), a una velocidad de línea de 100 pies/min (30.48 m/min). El constructo de impresión terminado resiste 775 frotamientos dobles con una bola de algodón humedecida con MEK. El Ejemplo 18A muestra que la cubierta superior híbrida T11 es capaz de ser impresa y curada en sí misma.

Ej. 18B:

Y4 se imprimió sobre papel recubierto BYK Chart 2810 usando una prensa de prueba Little Joe con una placa de cuña de 0.4 mil (10 µm). T11 se atrapó en húmedo sobre la

parte superior usando un probador manual de 2 rodillos con un rodillo anilox de 165 líneas/pulgada 14 bcm. La prueba se secó por 60 segundos a 90°C. La prueba entonces se expuso a luz a partir de una lámpara UV de vapor de mercurio con una potencia de entrada de lámpara de 400 W/pulgada (157.48 W/cm), a una velocidad de línea de 100 pies/min (30.48 m/min).

El constructo pasó la prueba de giro de pulgar. También pasó una prueba de frotamiento de dedo y desgaste. La densidad de impresión como se mide por un espectrodensitómetro X-Rite 939 fue $Y = 1.24$ a 1.29 , y la prueba pasó 100 frotamientos dobles con MEK. Se debe notar que en este punto, la mayoría del color amarillo ha sido extraído por el MEK a partir de la superficie de la prueba, pero todavía no existe signo de que la cubierta superior en realizad se rompe completamente (es decir, el MEK lixivía el pigmento amarillo a través de la cubierta superior, pero la estructura mecánica de la cubierta superior permanece intacta). Se observa que en una situación donde la capa no es curada, el MEK típicamente "rompe completamente" la cubierta superior curada al sustrato en 1 a 3 frotamientos, por lo tanto, se puede mostrar que se logra buena cura.

Ejemplo 19. Construido de: papel recubierto / tinta negra fotoiniciada / cubierta superior híbrida sin fotoiniciador.

El Ejemplo 19 muestra el atrapamiento en húmedo efectivo de una cubierta superior a base de agua híbrida sin fotoiniciador, impresa sobre la parte superior de una tinta UV fotoiniciada negra.

Se preparó la cubierta superior híbrida T12 que contiene acrilatos curables por UV, pero no fotoiniciador. La formulación de T12 se muestra en la Tabla 21.

Tabla 21. Formulación de la cubierta superior T12

Materiales	%
Dicoat AE-1349 (recubrimiento a base de agua)	52.1
Agua desionizada	18.8
Laromer PO 94F	21.1
Photocril A101	8.0
Total	100.0

La tinta negra B3 fotoiniciada se imprimió sobre papel recubierto BYK Chart 2810 usando una prensa de prueba Little Joe con una placa de cuña de 0.4 mil (10 μ m). La cubierta superior T12 se atrapó en húmedo sobre B3 usando un probador manual de 2 rodillos con un anilox de 165 líneas/pulgada y 14 bcm. La prueba se secó por 60 segundos a

85°C. La prueba después se expuso a luz UV a partir de una lámpara de vapor de mercurio con una potencia de entrada de lámpara de 400 W/pulgadas (157.48 W/cm), a una velocidad de línea de 100 pies/min (30.48 m/min).

5 Los análisis de la prueba mostraron que se pasó la prueba de giro de pulgar, la resistencia al frotamiento del pulgar fue excelente, y la adhesión como se mide por cinta adhesiva 3M 810 también fue excelente. La resistencia al frotamiento de MEK fue 117 frotamientos dobles antes de que
10 la tinta se removiera del sustrato. Se logró buena curación.

Ejemplo 20. Constructo de: papel recubierto sustrato / tinta híbrida a base de aceite sin fotoiniciador / UV cubierta superior con fotoiniciador.

El Ejemplo 20 muestra el atrapamiento en húmedo
15 efectivo de una tinta híbrida a base de aceite que contiene material curable por UV, pero sin fotoiniciador, impresa por detrás de una cubierta superior UV fotoiniciada (Sun Chemical RC88-1170 ("T13")).

Un fenómeno típico observado cuando el
20 recubrimiento UV es atrapado en húmedo sobre tintas a base de aceite convencionales que se secan por oxidación es llamado "brillo posterior". El brillo inicial de la tinta recubierta disminuye conforme la tinta por detrás del recubrimiento UV curado se cura durante las siguientes 24 a 72 horas. Este
25 problema es bien conocido en la industria. Puesto que a

mediados de los 2000 un número de proveedores de tinta han suministrado así llamados "sistemas híbridos" de acuerdo con esta edición (véase D. Savastano, *Tinta World Magazine*, Septiembre 6, 2005).

5 La tinta cian híbrida C3 se preparó por mezclado de alimentación de hoja convencional de Cian de Proceso de Sun Chemical DIA25 Diamond en una relación 1:1 con material curable por energía (una resina curable por energía de acrilato de poliéster y TMPTA). La formulación de C3 se
10 muestra en la Tabla 22.

Tabla 22. Formulación de tinta cian híbrida C3

Materiales	%
Cian de Proceso Diamond DIA25 (Tinta alimentada por hoja)	50.0
15 Ebecril 870 (Allnex, acrilato de poliéster)	40.2
TMPTA	9.8
Total	100.0

20 La tinta cian convencional comparativa C4 se preparó mezclando Sun Chemical DIA25 con un extendedor bajo en viscosidad convencional en una relación 1:1. La formulación de C4 se muestra en la Tabla 23.

Tabla 23. Formulación de tinta cian convencional comparativa C4

Materiales	%
Cian de Proceso Diamond DIA25 (Tinta alimentada por hoja)	50.0
Extendedor Lo-Tac, KB-1069, Mezclado Kustom	50.0
Total	100.0

Ej. 20A:

10 Tinta cian híbrida C3 se imprimió sobre papel
recubierto BYK Chart 2810 usando una prensa de prueba Little
Joe con una placa de cuña de 0.4 mil (10 μ m) para aplicar la
primera tinta hacia abajo (azul). T13 después se atrapó en
húmedo sobre la tinta usando un probador manual de 2 rodillos
15 con un anilox de 360 líneas/pulgada y 4.23 bcm. La prueba
después se expuso a luz UV a partir de una lámpara de vapor
de mercurio con potencia de entrada de lámpara de 160 W/cm
(400 W/pulgadas), a una velocidad de línea de 50 m/min (164
pies/min).

Ej. 20B:

20 Tinta cian convencional comparativa C4 se imprimió
sobre papel recubierto BYK Chart 2810 usando una prensa de
prueba Little Joe con una placa de cuña de 0.4 mil (10 μ m)
para aplicar la primera tinta hacia abajo (azul). T13 después
25 se atrapó en húmedo sobre la tinta usando un probador manual

de 2 rodillos con un anilox de 360 líneas/pulgada y 4.23 bcm. La prueba después se expuso a luz UV a partir de una lámpara de vapor de mercurio con potencia de entrada de lámpara de 160 W/cm (400 W/pulgadas), a una velocidad de línea de 50 m/min (164 pies/min).

El brillo inicial de las pruebas se midió 15 minutos después que la curación ha ocurrido. El intervalo en intensidad de color (densidad cian) para las 4 muestras del Ej. 20B (usando tinta cian convencional C4) fue 1.07 a 1.42. El intervalo en la intensidad de color para las 4 muestras del Ej. 20A (usando tinta cian híbrida C3) fue 1.17 a 1.29. Después de 72 horas de post-curación, el brillo se midió nuevamente. Los resultados de prueba se muestran como un promedio para las 4 muestras para cada uno de los Ej. 20A y Ej. 20B, en la Tabla 24.

Tabla 24. Evaluación del Ej. 20A y 20B

	Ej. 20B	Ej. 20A
	Tinta convencional	Tinta híbrida
Resistencia al giro de dedo	100% Pasa	100% Pasa
Resistencia al desgaste/frotamiento de dedo	100% Pasa	100% Pasa
Brillo inicial (promedio de 4 muestras)	80.0	89.0
72 horas de brillo (promedio de 4 muestras)	61.8	85.9
Cambio de brillo	-18.2	-3.1

Los resultados del Ejemplo 20 muestran que una tinta híbrida elaborada con aceites secantes y material curable por energía, pero sin fotoiniciador, tiene brillo posterior reducido en comparación con la tinta convencional elaborada de aceites secantes y barnices a base de aceite cuando ambos fueron atrapados en húmedo con un recubrimiento UV comercial (T13) y curado por UV. Esto demuestra que la curación de la tinta híbrida toma lugar debido a la presencia de la cubierta UV fotoiniciada en contacto con esta.

Varios factores prueban que la buena curación en la capa de tinta híbrida del Ej. 20A ocurre. No había tenido cura, el Ej. 20A podría no haber pasado la prueba de giro de pulgar o desgaste/frotamiento de dedo. El hecho de que el brillo posterior fue 15 puntos mayor para el Ej. 20B (tinta a base de aceite convencional) muestra que ocurre menos cambio en la tinta híbrida sin fotoiniciador que en la tinta convencional. El desempeño mejorado de la cura podría haber sido imposible si el Ej. 20A no tiene buen desempeño de cura.

Ejemplos 21 y 22. Constructo de: sustrato de papel / capa de imprimación curada / tinta #1 sin fotoiniciador / tinta #2 sin fotoiniciador / cubierta superior con fotoiniciador.

En una prensa alimentada con hojas ManRoland 700 UV, un recubrimiento curable por UV (barniz litográfico UV 10HC171 de Sun Chemical, que contiene fotoiniciador, se

aplicó como una capa de imprimación ("P12") en línea sobre un sustrato de papel y se curó UV con un secador interestación. Después, las tintas de haz de electrón litográficas de Sun chemical (C2 y M2), que no contienen fotoiniciador, fueron
5 impresas en la parte superior del recubrimiento curado. Después, el barniz litográfico curable por UV 10HC1171 se aplicó como una cubierta superior ("T14"), en la parte superior de las tintas curadas. Finalmente, las capas de tinta y cubierta superior fueron curadas por UV todas en
10 conjunto a través del recubrimiento superior.

El ensayo de prensa se hizo dos veces con dos diferentes mercancías impresas (sustratos porosos). El Ej. 21 usó papel brillo Multiart, y el Ej. 22 usó papel Satín Luxo (ambos de Papyrus). La solución fuente contiene 3% de
15 Sunfount 480 (Sun Chemical), y 4% de alcohol isopropílico. Las placas de impresión fueron Elite Pro (Agfa). La velocidad de la línea fue 13,000 hojas por hora, y las longitudes de impresión fueron 5000 láminas.

El orden de impresión fue como sigue:

20 Estación de impresión: P12 (peso del recubrimiento aproximadamente 2 g/m²).

Construcción de mercurio UV de secador interestación, con energía de entrada de 160 W/cm.

Estación de impresión: C2 (densidad óptica = 1.4).

25 Estación de impresión: M2 (densidad óptica = 1.4).

Estación de impresión: T14 (peso del recubrimiento aproximadamente 2 g/m²).

Energía baja de secador terminal, bombilla de mercurio UV dopada, con energía de entrada de 160 W/cm.

5 La cura de las impresiones se evaluó por la prueba de giro de pulgar. Un pulgar se presionó con fuerza en la parte superior de la superficie impresa y secada de la impresión y se giró por 90 grados. Si las capas de tinta por detrás de la cubierta superior no son curadas y movibles, las
10 imágenes impresas se destruyen después de la prueba de giro de pulgar (falló). Si las imágenes permanecen sin cambio, pasan.

Adicionalmente, las impresiones en papel fueron rasgadas aparte y examinadas para cualquier tinta desgastada
15 no curada. Si no hay mancha de tinta en los dedos, las capas de tinta fueron curadas (pasadas). Los resultados de la evaluación de curación UV se proporcionan en la Tabla 25.

Tabla 25. Evaluación del Ej. 21 y 22

	Ej. 21	Ej. 22
20	Sustrato	Papel de brillo Multiart
	Prueba de giro de pulgar	Pasa Pasa
	Prueba de rasgado	Pasa pasa

25

Los Ejemplos 21 y 22 muestran que las tintas curables por radiación fueron exitosamente curadas por UV entre una capa de impresión UV curada y una cubierta superior UV, aún aunque las tintas curables por radiación no contienen
 5 fotoiniciadores. Los radicales necesarios para curación de los grupos acrilato son suministrados por migración de la cubierta superior durante su tiempo de vida mientras la composición es todavía líquida.

Ejemplo 23. Laminación usando el método de
 10 **atrapamiento en húmedo.**

Se prepararon dos recubrimientos de fórmula flexográfica curable por energía. La Fórmula A Flexo contiene fotoiniciador, y la Fórmula B Flexo no contiene fotoiniciadores. Las formulaciones de la Fórmula A Flexo y la
 15 Fórmula B Flexo se muestran en las Tablas 26 y 27, respectivamente.

Tabla 26. Formulación de Fórmula A Flexo

Componente	Cantidad (%)
Acrilato de uretano Genomer 4622 (Rahn AG)	7.47
Acrilato de poliéter tetrafuncional Ebecril 40 (Allnex Holding Sarl)	85.22
Desespumante TEGO Airex (Evonik GmbH)	0.48
poliacrilato BYK 361N (Altana)	0.46
Fotoiniciador TPO-L (IGM Resins)	6.37
Total	100

Tabla 27. Formulación de Fórmula B Flexo

Componente	Cantidad (%)
Acrilato de uretano Genomer 4622 (Rahn AG)	8.01
Diacrilato etoxilado Photomer 4361	90.96
Desespumante TEGO Airex (Evonik GmbH)	0.51
poliacrilato BYK 361N (Altana)	0.52
Total	99.99

Se conoce por aquellos expertos en la técnica que la Fórmula A Flexo curable por energía debe presentar pobre curación de superficie debido a que incluye solamente un fotoiniciador de óxido de fosfina, el cual es inhibido por oxígeno (véase, por ejemplo, Husar, et al. "Novel Phosphine Oxide Photoinitiators", *RadTech International Proceeding*, 2014). Una forma para establecer un valor de referencia y cuantificar el grado de cura de superficie es recubrir Fórmula A Flexo sobre papel recubierto, curarlos por UV, y usar una prueba de mancha de 5 minutos con 1% de permanganato de potasio en agua desionizada sobre la superficie curada. La profundidad del color de la mancha resultante es proporcional al número de enlaces doble sin reaccionar disponible para que el ion de permanganato reaccione. Se asume a valores de densidad óptica de menos de o igual a 1.000, que la densidad óptica es linealmente proporcional al grosor de una tinta coloreada. Una aproximación útil es asumir que el grado de

mancha desarrollada es linealmente proporcional al grosor del recubrimiento no curado en la superficie. En todos los siguientes ejemplos inventivos, cada valor de densidad de color reportado es el promedio de 3 pruebas separadas, 3
5 lecturas por prueba, por $n = 9$.

En el caso fundamental, (Ej. 23A) la Fórmula A Flexo se recubrió sobre papel recubierto BYK Chart 2810 usando una prueba manual Harper de 2 rodillos con un rodillo anilox de 440 líneas/pulgada por 3.35 bcm. La prueba se
10 expuso a una lámpara UV de vapor de mercurio a 50% de potencia (80 W/cm) y una velocidad de banda de 36.6 m/min. El desempeño UV promedio se midió con un radiómetro EIT Power-Puck a una dosis de 67 mJ/cm², y una intensidad de 0.72 W/cm² ara la banda de luz UV.

15 El caso del valor de referencia, Ej. 23B, determinó el desempeño esperado de una capa doble sin fotoiniciador/que contiene fotoiniciador curada en aire. Tal capa doble es similar a aquella que se podría encontrar dentro de un laminado. La Fórmula A Flexo fue probada como en el caso
20 fundamental, Ej. 23A, sobre papel recubierto, y después la Fórmula B Flexo se atrapó en húmedo sobre ésta usando la misma herramienta. La curación se realizó bajo las mismas condiciones como en el caso fundamental, Ej. 23A.

La película PETG identificada como "Klockner de
25 56.6 gramos (2 onzas)" se determinó por ser relativamente

transparente a la luz UV, y poca a la luz UVB y UVC. El fotoiniciador TPO-L se conoce por ser sensible a luz UV. En recubrimientos del Ej. 23C inventivos fueron atrapadas en húmedo en papel como se describe en el Ej. 23B, después la
5 película PETG se laminó a la superficie de recubrimiento(s) en húmedo. La exposición UV ocurrió a través de la película PETG por las condiciones del Ej. 23A.

En el Ej. 23D inventivo, el papel se recubrió como en el Ej. 23A. La Fórmula B Flexo después se aplicó a la
10 película PETG usando un probador manual Harper de 2 rodillos con rodillo anilox de 440 líneas por pulgada por 3.35 bcm. El PETG y papel se laminaron cara húmeda a cara húmeda usando un rodillo para guiar y alisar la laminación. La curación UV se hizo a través de la película PETG como en el Ej. 23A.

15 Los constructos del Ej. 23A a 23D se muestran en la Tabla 28. Un sumario de los resultados de prueba se muestra en la Tabla 29.

20

25

Tabla 28. Constructos del Ej. 23A a 23D

		Recubrimiento A (PI)	Recubrimiento B (sin PI)		recubrimiento B (sin PI)	
Ej.	Sustrato-1				Sustrato-2	laminado
23A	Papel recubierto	Sus-1 aplicado	--		--	No
23B	Papel recubierto	Sus-1 aplicado	Sus-1 aplicado		--	No
23C	Papel recubierto	Sus-1 aplicado	Sus-1 aplicado		Película PETG	Sí
23D	Papel recubierto	Sus-1 aplicado	--		Película PETG	Sí

Tabla 29. Evaluación del Ej. 23A a 23D

	Densidad-Y					Factor de desempeño contra caso de valor de referencia (23B)
Ej.	Prom.	Des. Estd.	Resistencia al giro del pulgar	Resistencia al desgaste	Densidad Y contra caso de valor de referencia (23B) (%)	
23A	0.946	0.111	Excelente	Pobre	117.4	0.9
23B	0.806	0.019	Excelente	Pobre	100.0	1.0
23C	0.116	0.052	Excelente	Excelente	14.3	7.0
23D	0.067	0.008	Excelente	Excelente	8.4	12.0

El primero, y casi inesperado, resultado es que la cura de la superficie del Ej. 23B (valor de referencia) inventivo parece exceder aquel del Ej. 23A (fundamental). La Fórmula A Flexo contiene acrilato de poliéter tetrafuncional (Ebecril 40). La Fórmula B Flexo contiene un diacrilato etoxilado menos altamente funcionalizado (Photomer 4361, (EO)₂-HDDA). El acrilato de uretano es altamente funcionalizado, pero el contenido solamente difiere entre los dos por 0.5%. En cualquier caso, los datos demuestran que la Fórmula B es curada a un grado similar en la capa doble A/B conforme A se cura en la capa única. La cura de la capa B de este modo se usó subsecuentemente para evaluar la cura en los laminados debido a que la capa se expuso a la prueba de mancha.

En el Ej. 23C y 23D inventivo, la primera consideración fue si los diferentes recubrimientos se curan para fusionar en una capa continua. Haciendo esto, y si la película PETG es retraída sobre la misma cuando se remueve del papel (prueba de desprendimiento de 180 grados) la unión es suficiente para el rasgado de la capa superior del papel junto con los recubrimientos. Los recubrimientos no pueden ser separados de entre sí.

Para hacer una superficie disponible para la prueba de mancha, el laminado curado debe ser cuidadosamente separado tirando el PETG lejos del papel lentamente a un

ángulo de 90 grados. Esto causa la separación limpia de recubrimiento Flexo B del PETG. La prueba después reveló un mejoramiento 7X a 12X en curación que ocurre dentro del laminado contra el Ej. 23B.

5 Se debe notar que hubo también una diferencia visual entre el Ej. 23C y Ej. 23D. El 23C mostró un patrón "moteado" de teñido mientras la coloración del Ej. 23D fue uniforme. Esto puede ser atribuido a la dificultad para hacer la laminación. La laminación cara húmeda a cara húmeda
10 resulta en una laminación más lisa que la laminación de película seca a recubrimiento húmedo. La diferencia visual en alisamiento se correlaciona con la apariencia más lisa de las manchas en el Ej. 23D.

 La presente invención ha sido descrita en detalle,
15 incluyendo las modalidades preferidas de la misma. Sin embargo, se aprecia que aquellos expertos en la técnica, después de la consideración de la presente invención, pueden hacer modificaciones y/o mejoramientos de la invención que caen dentro del alcance y espíritu de la invención.

20