

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES

(11)

NUMERO

- 461.006

(10) A1

(21)

(22)

FECHA DE PRESENTACION

23-7-1977

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
30.962/76 Provisional	24-7-76	Gran Bretaña

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B656	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA ✓
--------------------------	--	---

(54) TITULO DE LA INVENCION  
"UN PROCEDIMIENTO PARA IMPRIMIR UN MATERIAL DE ENVASE"

(71) SOLICITANTE (S)  
LORILLEUX LEFRANC INTERNATIONAL

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
161, Rue de la Republique, 92801 Puteaux, París, Francia

(72) INVENTOR (ES)  
Frederick Charles Wyatt y John Charles Albert Stock

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P-66.542)

1 Cuando se imprime sobre materiales de envase,  
especialmente sobre películas plásticas, resulta difícil  
alcanzar al mismo tiempo un alto nivel de brillo y una bue  
na resistencia al roce y al calor. Al emplear una tinta de  
5 imprenta clásica, no reactiva, si la resina tiene suficien  
te solubilidad en el solvente como para originar el brillo  
deseado, tendrá necesariamente un bajo punto de fusión, y  
por consiguiente el impreso no resistirá bien al calor, y  
tampoco, probablemente, al roce. Si se usa una resina de  
10 alto punto de fusión, se mejora la resistencia al roce,  
pero resulta difícil formular la tinta de manera de obte  
ner impresos con un brillo satisfactorio.

A raíz de esa dificultad se desarrollaron las  
tintas llamadas reactivas. Dichas tintas estan basadas en  
15 monómeros u otros ingredientes de bajo peso molecular, com  
binados de tal suerte, que no solo la tinta resulta brillan  
te, sino que el filmógeno de la misma reacciona en situ pa  
ra dar lugar a un producto de muy alto punto de fusión, lo  
que confiere al impulso una buena resistencia al calor, Así,  
20 una primera impresión con una tinta blanca reactiva permi  
te obtener un fondo brillante, el cual se sobreimprime con  
otras tintas, las cuales pueden ser de tipo clásico no reac  
tivo, pero basadas en resinas de alto punto de fusión, y que  
debido al carácter de la tinta de fondo, dan un brillo sa  
25 tisfactorio.

Varias tintas reactivas han sido propuestas pa  
ra materiales de envase. Compuestos de poliuretano, en ba  
se a isocianatos, han sido propuestos pero adolecen de se  
rios defectos. Al momento de la utilización, la tinta tien  
30 de a emitir vapores tóxicos, debidos a la evaporación del

1 isocianato; los compuestos de poliuretano no adhieren sino  
sobre un número limitado de soportes de impresión plásticos;  
además el isocianato reactivo reacciona con los solventes  
hidroxilados tales como el agua y los alcoholes, lo que re-  
5 duce su reactividad potencial con los otros constituyentes.  
Otras tintas reactivas que han sido utilizadas están basa-  
das en resinas epoxídicas en combinación con aminas o ami-  
das, las cuales juegan el papel de resinas endurecedoras;  
pero tales tintas no adhieren sino sobre un número limitado  
10 de soportes y no tienen un olor muy agradable.

El producto objeto de la presente invención com-  
prende una resina epoxídica, una imina capaz de reaccionar  
con la resina epoxídica, y una resina dura prácticamente no  
reactiva, compatible con los otros constituyentes, encon-  
15 trándose el conjunto en solución en solventes, y un pigmen-  
to. Dicho producto puede ser formulado de tal suerte que  
pueda usarse como tinta de imprenta; pero a menudo se pre-  
senta bajo la forma de dos cuerpos separados.

Aparece que después de aplicar la tinta al subs-  
20 trato la imina y la resina epoxídica reaccionan para dar  
lugar a un producto fuertemente reticulado. La reacción de  
la imina con la resina epoxídica es susceptible de arrancar  
tan pronto, como esos dos ingredientes han sido mezclados;  
por eso resulta conveniente formular la tinta en dos cuer-  
25 pos separados, que se mezclan poco antes de imprimir. Así,  
habrá un primer cuerpo conteniendo la resina epoxídica di-  
suelta en un solvente, y un segundo cuerpo conteniendo la  
imina disuelta en un solvente, uno, al menos, de los dos  
cuerpos conteniendo el pigmento, y uno, al menos, de los  
30 dos cuerpos conteniendo la resina dura.

1 Frecuentemente, resulta conveniente introducir  
el pigmento dentro del primer cuerpo, con la resina epoxí-  
dica. Esa manera de proceder limita el número de pigmentos  
utilizables a los que no reaccionan con la resina epoxídica;  
5 pero tal limitación es aceptable, dado que los pigmentos  
preferidos son el bióxido de titanio u otros pigmentos inor-  
gánicos.

Esta invención incluye también los dos cuerpos  
separados. El primer cuerpo es una solución de resina epoxí-  
10 dica y de resina dura, y también contiene pigmento. El otro  
es una solución de imina y de resina dura.

Normalmente, la resina dura se encuentra también  
en el primer cuerpo, con la resina epoxídica, pero a veces  
la resina dura se introduce en el segundo cuerpo, y a veces  
15 la resina dura está presente en ambos cuerpos.

La resina dura debe ser prácticamente no reactiva,  
es decir que no debe reaccionar durante el almacenamien-  
to con los ingredientes con que ha sido mezclada, y debe  
endurecer la película de tinta inmediatamente después de  
20 imprimir, sin esperar alguna reacción entre la resina dura  
y los otros ingredientes de la tinta. Normalmente, tal reac-  
ción no se produce. Como es sabido, la resina dura sirve pa-  
ra evitar el "pegado en bobina" de la tinta, defecto según  
el cual la tinta se desprende del lado de la película, sobre  
25 el cual acaba de imprimirse, y viene a ensuciar al otro lado  
de esa película, que la rebobinadora arrolla sobre el primer  
lado antes de que la tinta haya secado y se haya endurecido  
por completo.

Las resinas duras no solo deben ser inertes, se-  
gún lo dicho más arriba, sino también compatibles, es decir  
que no deben exsudar al secar la tinta, y deben servir co-

1 mo verdaderos endurecedores, y no provocar el pegado en bo-  
bina, lo que ocurre a menudo con muchas resinas. Ella debe,  
por supuesto, ser soluble en el solvente o en la mezcla de  
solventes que solubiliza los otros ingredientes de la tin-  
5 ta. Estas limitaciones tienen por consecuencia que muchas  
resinas duras clásicas no convienen para el uso en los pro-  
ductos, objeto de esta invención. Por ejemplo no se puede  
emplear nitrocelulosa, en parte porque reacciona con la imi-  
na, y en parte por los solventes que exige.

10 Las resinas duras preferidas en esta invención  
son las resinas acrílicas, especialmente las resinas acrí-  
licas hidroxiladas, y particularmente las que tienen un al-  
to grado de hidroxilación. Pueden ser copolímeros de acri-  
latos de alquilo con un ácido acrílico, uno de los constitu-  
yentes siendo hidroxilado, por ejemplo copolímeros de acri-  
15 latos de metilo, exilo, butilo, o isobutilo; o metacrilatos  
con ácidos metilacrílico, etilacrílico, butilacrílico, iso-  
butilacrílico, o acrílico hidroxilados; o también acrilatos  
o metacrilatos de alquilo hidroxilados, por ejemplo de buti-  
20 lo. El índice de hidroxilo debe ser comprendido entre 1 y  
10%, preferentemente entre 2 y 10%. El peso molecular debe  
ser comprendido preferentemente entre 35.000 y 140.000, es-  
pecialmente entre 40.000 y 60.000. La resina preferida es un  
metacrilato de butilo hidroxilado con índice de hidroxilo  
25 alrededor de 2 a  $2\frac{1}{2}$  % y un peso molecular alrededor de 45.000.

La resina epoxídica es preferentemente de bajo  
peso molecular, dicho peso molecular siendo en términos ge-  
nerales menor de 2.000, preferentemente menor de 1.000, por  
ejemplo de 300 a 400, y con preferencia líquida.

Es preferible el resultado de la reacción entre

1 la epicloridrina y el difenilolpropano. Un producto conveniente está comercializado por Shell Chemicals bajo la designación "Epikote" 836, siendo "Epikote" una marca depositada.

5 La imina es preferentemente una imina sustancialmente no volátil, soluble en los solventes que se usan en las tintas de imprenta, capaz de favorecer la adhesión sobre una variedad de soportes de impresión, y de reaccionar con la resina epoxídica. Son preferibles las iminas alifáticas o heterocíclicas conteniendo un átomo de nitrógeno secundario en el ciclo, preferentemente con 2 ó 3 átomos de carbono en el ciclo, y sus polímeros -generalmente homopolímeros-  
10 tales como azidirina (imina etilénica) o azidirinas con sustituciones mono- o di-alquílicas en donde el radical alquílico comprende 1 a 4 átomos de carbono (por ejemplo azidirine 2-metilica, 2-etílica o 2,2-dimetílica). Tales compuestos tienden a ser volátiles y por eso se prefiere la forma polimerizada, en donde el ciclo del monómero se abre para formar una cadena lineal de imina polimerizada.  
15 Pueden usarse copolímeros pero son más convenientes los homopolímeros. Se prefiere la polietileno-imina, por ejemplo el producto comercializado por BASF bajo la marca "Polymin" P. Otras iminas incluyen las pirrolidonas, los pirrolidenes y los oxazolidenos, pero los últimos resultan menos satisfactorios, es decir que reaccionan demasiado rápido o demasiado lento para ser convenientes.  
20

25 Los solventes utilizados se escogen entre los alcoholes, los ésteres y las cetonas, y las mezclas de los mismos, dependiendo el solvente o la mezcla de solventes más convenientes de los ingredientes particulares de la tinta,  
30

1 o de cada cuerpo separado. Encontramos que el acetato de  
etilo, el alcohol etílico, el alcohol propílico, el aceto-  
na, la metiletilacetona o las mezclas de estos solventes  
5 convienen para las fórmulas preferidas según muestra inven-  
ción.

Varios modificadores pueden incluirse en los pro-  
ductos, objetos de esta invención, y cuando el producto está  
formulado en dos cuerpos separados a mezclarse poco antes de  
utilizarse, dichos modificadores pueden ser introducidos en  
10 uno cualquiera de los dos cuerpos o en ambos, según la com-  
patibilidad de los mismos y la estabilidad al almacenar en  
presencia de los otros ingredientes. Tales modificadores in-  
cluyen el butiral polivinílico, los polímeros estirolizados  
del alcohol alílico, las acrílicas carboxiladas, el alcohol  
15 polivinílico, las resinas cetónicas, el etilcelulosa, y vá-  
rios agentes tensioactivos, preferentemente no iónicos.

Los productos preferidos de conformidad con esta  
invención están en dos cuerpos separados y contienen, en  
el primer cuerpo, una solución de 12 a 15 partes de la resi-  
20 na epoxídica y de 5 a 20 partes de la resina dura acrílica  
hidroxilada, y contienen también 40 a 60 partes de bióxido  
de titanio o de otro pigmento por 100 partes de producto,  
en peso, mientras el segundo cuerpo contiene preferentemen-  
te una solución de 8 a 10 partes de polietileno-imina y 0 a  
25 partes de resina dura acrílica hidroxilada por 100 par-  
tes de producto, en peso.

Los dos cuerpos se deben mezclar con preferencia  
en proporciones tales, que la relación ponderal de la resi-  
na epoxídica a la imina esté comprendido entre 0,5 y 3, pre-  
30 ferentemente entre 1 y 2. La resina dura se encuentra nor-

1 malmente en el producto en cantidad de 0,5 a 3, preferente-  
mente 1 a 2 partes ponderales por cada parte de imina más  
resina epoxídica.

5 Para mayor comodidad, los dos cuerpos están for-  
mulados de manera que las proporciones deseadas se obtengan  
por mezcla de 2 partes en peso del primer cuerpo con 1 par-  
te en peso del segundo.

10 En la mezcla resultante el porcentaje de sólidos  
es normalmente 50 a 70, preferentemente 55 a 65, antes de  
diluir con solvente adicional. El contenido en sólidos de  
la tinta de imprenta alargada depende de las condiciones  
de impresión, pero se encuentra generalmente entre 30 y 60%,  
preferentemente 40 a 55%, y el solvente de alargado se agrega  
tan pronto como los dos cuerpos han sido mezclados o poco  
15 después, para ajustar el contenido en sólidos al valor men-  
cionado más arriba.

Es posible escoger los ingredientes de los dos  
cuerpos de modo que cada cuerpo tenga un tiempo de vida sa-  
tisfactorio, de varios meses, y de modo que el tiempo de vi-  
da de la mezcla sea al menos de dos horas, por ejemplo alre-  
20 dedor de ocho horas, y, si se agrega más solvente de alargado,  
de más de una jornada de trabajo, por ejemplo de 36 horas.  
En forma general cada cuerpo contiene una cantidad de sol-  
vente suficiente como para asegurar el mantenimiento en so-  
lución, agregándose el solvente adicional al mezclar los dos  
25 cuerpos, o poco después, para ajustar la mezcla a la concen-  
tración deseada para imprimir.

Aunque las tintas reactivas no convienen, en for-  
ma general, sino para un número limitado de soportes, las  
30 tintas objeto de la presente invención pueden ser imprimidas

1 sobre materiales de envase muy diversos, incluyendo pelícu-  
las poliolefinicas (tratadas o no tratadas), películas polio-  
lefinicas revestidas, películas celulósicas, películas ce-  
lulósicas revestidas, películas poliamídicas, películas de  
5 poliéster, películas de poliéster revestidas, películas de  
cloruro de polivinilideno, de cloruro de polivinilo, de alu-  
minio y de aluminio revestido, películas de caucho dorado,  
películas metalizadas de varios tipos y papeles revestidos  
de varios tipos. El procedimiento de impresión preferido es  
10 la flexografía, pero otros procedimientos, tales como la se-  
rigráfica y el hueco grabado pueden emplearse con tal de que  
la tinta esté formulada en forma apropiada. El endurecimien-  
to de la tinta tiene lugar a la temperatura del ambiente y  
requiere por ejemplo algunas horas; se termina normalmente  
15 al cabo de tres días.

La tinta blanca, u otra tinta, actua como capa  
de anclado y permite sobreimprimir con tintas de color más  
clásicas, flexográficas o de huecograbado, las cuales no po-  
drían, de por sí, anclarse sobre muchos soportes. de los  
20 mencionados más arriba. Un procedimiento típico involucra  
una máquina de varios elementos impresores. La tinta reac-  
tiva, objeto de esta invención, se aplica, a menudo como  
fondo entero, en el primer elemento impresor; el soporte  
se calienta y/o recibe aire caliente para evaporar el sol-  
25 vente, y a veces para iniciar la reacción; y el soporte se  
sobreimprime con tintas clásicas en los elementos sucesivos.  
Se rebobina, y se deja endurecer, generalmente a temperatu-  
ra del ambiente, durante unos pocos días.

Tintas convenientes para la sobreimpresión son  
30 las basadas en nitrocelulosa, acetopropionato de celulosa

1 o versiones modificadas de las mismas. Las resistencias químicas y físicas de la tinta reaccionada son elevadas, así como las resistencias químicas y físicas comunicadas a las tintas de sobreimpresión. La resistencia de los productos finales al roce, al calor (por ejemplo en el caso de termosellado) y a la baja temperatura (por ejemplo en el caso de alimentos congelados) es mayor de la que se obtiene con sistemas clásicos, no reactivos. La tinta de fondo de color tiene buen aspecto y brillo, y las tintas de sobreimpresión tienen mejor brillo que cuando se sobreimprimen sobre tintas de fondo convencionales.

He aquí ejemplos de tintas de los cuerpos de conformidad con la presente invención:

Ejemplo 1

Cuerpo A

15	Dióxido de titanio Rutilo	53,00
	Poliuretano-imina (p.ejemplo "Polymin" P)	6,10
	Resina acrílica hidroxilada	10,92
	Alcohol propílico normal	9,00
20	Alcohol etílico	6,56
	Acetato de etilo	<u>14,42</u>
	Partes ponderales	100,00

Cuerpo B

25	Resina epoxídica (p.ejemplo "Epikote" 828)	18,20
	Resina acrílica hidroxilada	18,88
	Metilacetona	34,60
	Alcohol etílico	11,32
	Acetato de etilo	<u>17,00</u>
30	Partes ponderales	100,00

1

Ejemplo 2

Cuerpo A

5

Bióxido de titanio Rutilo 45,00

Resina epoxídica (p. ejemplo "Epi-  
kote" 836) 18,00

Metacrilato de butilo con un índice  
de hidroxilo de  $2\frac{1}{2}$  y un peso molecu-  
lar alrededor de 45.000 11,00

Alcohol propílico normal 7,00

Acetato de etilo 4,00

10

Acetona, u otra cetona 10,00

Partes ponderales 100,00

Cuerpo B

15

Poliuretano-imina (por ejemplo "Po-  
lymin" P) 12,20

Metacrilato de butilo con un índice  
de hidroxilo de  $2\frac{1}{2}$  y un peso molecu-  
lar de unos 45.000 22,00

Alcohol etílico 30,00

Acetato de etilo 35,80

Partes ponderales 100,00

20

El producto del ejemplo 2 posee características superiores a las del producto del ejemplo 1, de almacenaje y de utilización.

25

Para utilizar cualquiera de esas tintas de 2 cuerpos, 2 partes en peso del cuerpo A se mezclan con 1 parte en peso del cuerpo B, y la mezcla resultante se alarga con solvente, en casa del impresor, para ajustarse con las condiciones de impresión, se imprime en forma clásica según el procedimiento flexográfico, se sobreimprime con tintas no reactivas, y se deja endurecer.

## - REIVINDICACIONES -

1  
5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para imprimir un material de envase que comprende (a) imprimir el material de envase con una tinta que comprende una resina epoxídica, una imina capaz de reaccionar con la resina epoxídica, y una resina dura compatible sustancialmente inerte, encontrándose el conjunto de estos ingredientes en solución en solventes,  
15 y un pigmento, (b) evaporar el disolvente, (c) sobreimprimir el material con una tinta diferente y (d) dejar endurecer la tinta.

20 2ª.- Un procedimiento conforme con la reivindicación 1ª, en donde la imina es la imina polietilénica.

3ª.- Un procedimiento conforme con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que la tinta de la etapa (a) contiene 1 a 2 partes ponderales de resina epoxídica por parte ponderal de imina.

25 4ª.- Un procedimiento conforme con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina dura es una resina acrílica hidroxilada.

30 5ª.- Un procedimiento conforme con la reivindicación 4ª, en donde la resina dura es un acrilato o un metacrilato de alquilo, o un copolímero de un acrilato o de un metacrilato de alquilo con un ácido acrílico o alquilacrílico

1 - co hidroxilado, en el cual los grupos alquílicos han sido escogidos entre los metílico, etílico, butílico y isobutílico, y cuyo índice de hidroxilo es del 2 al 10%.

5 6ª.- Un procedimiento conforme con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el solvente ha sido escogido entre los alcoholes, los ésteres y las cetonas.

10 7ª.- Un procedimiento conforme con la reivindicación 6ª en donde el solvente comprende alcohol etílico y/o acetato de etilo.

8ª.- Un procedimiento conforme con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el pigmento es el bióxido de titatio.

15 9ª.- Un procedimiento conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 al 8, en el que la tinta de la etapa (a) se presenta bajo la forma de una tinta de imprenta con un porcentaje de sólidos del 40 al 55%.

20 10ª.- Un procedimiento conforme con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la tinta de la etapa (a) contiene 1 a 2 partes ponderales de resina dura por parte ponderal de resina epoxídica mas imina.

25 11ª.- Un procedimiento para imprimir un material de envase.

1

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

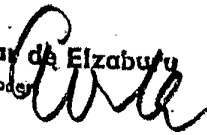
Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 18. AGO. 1917

P.A.

Oscar de Elizaburu  
Por Poder



10

15

20

25

DNM30

11087

