



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 922**

51 Int. Cl.:
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C09D 11/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06762587 .1**
96 Fecha de presentación : **14.07.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1910438**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2008**

54 Título: **Procedimiento de preparación de poliuretano a base de disolvente.**

30 Prioridad: **14.07.2005 EP 05381037**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2011

73 Titular/es: **DSM IP ASSETS B.V.**
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es: **Parra Pastor, Ester y**
Tiana Ruiz, Joan

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 358 922 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de poliuretano a base de disolvente.

La invención se refiere a procedimientos para preparar una composición de poliuretano a base de disolvente, a la composición de poliuretano a base de disolvente resultante, y a una tinta, en particular una tinta de impresión, que comprende la composición de poliuretano a base de disolvente para uso en un laminado.

Los laminados son materiales compuestos de múltiples capas, en los que cada capa consiste en el mismo material o materiales diferentes. En el campo del envasado flexible, los laminados comprenden habitualmente películas de plástico y/o metalizadas. El envasado flexible se usa, por ejemplo, en la industria alimentaria, y tiene muchos requisitos, tales como, por ejemplo, la eliminación o limitación de la transferencia de humedad, oxígeno, aceites y sabores; el envasado flexible usado para la cocción en microondas necesita proteger los contenidos durante el almacenamiento, pero también necesita tener buena resistencia térmica; el envasado flexible usado para bebidas necesita tener buena resistencia al frío y resistencia a la manipulación; el envasado flexible usado en otras aplicaciones también puede necesitar ser resistente a la transferencia de perfumes, resistente a tensioactivos, resistente a mezclas de aceite/agua, y adicionalmente el envasado flexible debería de ser fácil de abrir cuando se requiere.

Generalmente, los laminados se producen uniendo dos o más capas usando adhesivos, o llevando a cabo un revestimiento por extrusión libre de adhesivos. Adicionalmente, a menudo es deseable aplicar una imagen a una o más de las capas durante el proceso de laminación.

Por ejemplo, si se usa un método de laminación con adhesivos, se puede imprimir una imagen sobre un sustrato de película plástica, después de lo cual se aplica un adhesivo al sustrato impreso, seguido de la aplicación de una segunda película al adhesivo (el adhesivo también se podría aplicar a la segunda película). Si se usa un método de revestimiento/laminación por extrusión, se puede imprimir una imagen sobre un sustrato de película plástica, opcionalmente seguido de la aplicación de una capa de imprimación, y después se extruye una resina fundida sobre el sustrato impreso, para formar una segunda capa, seguido de la formación de una unión entre los dos sustratos. Por lo tanto, es deseable que las tintas de laminación posean una excelente adhesión al sustrato de impresión, así como al adhesivo de la película y/o a la película a laminar.

Las películas laminadas, cuando se usan para obtener un envasado, a menudo sufren un sellado térmico, y, cuando se usan para el envasado de alimentos, deben de ser capaces de sufrir un tratamiento de cocción o de destilación en retorta, para cocinar o esterilizar los contenidos. Por lo tanto, es deseable que no se produzca la deslaminación durante tales procesos.

Por lo tanto, las propiedades de un laminado dependen del tipo de películas usadas, del proceso de laminación, del tipo de adhesivo y de las propiedades de la tinta, y en particular de las propiedades de cualesquiera resinas usadas como aglutinantes en la tinta.

Los tipos de películas que se usan en laminados para el envasado flexible incluyen, entre otros, poliéster, cellofán, polipropileno, polietileno, papel de aluminio, nailon y papel. Tales películas también se han funcionalizado mediante un abanico de tratamientos químicos y físicos.

Se ha usado un abanico de aglutinantes en tintas de laminación, tales como PVC (policloruro de vinilo) modificado, polivinilbutiral, poliamidas, poliésteres, nitrocelulosa y poliuretanos. Sin embargo, se ha encontrado que algunos aglutinantes son incompatibles, difíciles de limpiar del equipo de impresión de la tinta, y principalmente sólo se adhieren a ciertos sustratos y, en el caso de que los aglutinantes se adhieran, pueden ser malos en su resistencia a los tratamientos de cocción o de destilación en retorta y generalmente no logran una resistencia de unión deseable. Además, hay un aumento de la demanda de impresión de velocidad elevada de línea, especialmente a velocidades de línea mayores que 200 m/min., o incluso mayores que 300 m/min. Sin embargo, a tales velocidades de línea, se pueden producir problemas de impresión, tales como la formación de telarañas, para la impresión flexográfica, y puede aparecer la acumulación de tinta y formación de velo intenso para los procesos de impresión calcográfica. Una causa de tales problemas es la resolubilidad limitada, que algunas veces también se describe como la redispersabilidad de los aglutinantes usados en las tintas en los disolventes típicos usados en estas aplicaciones. La resolubilidad o redispersabilidad es una propiedad, bien conocida para la industria de impresión, mediante la cual el polímero seco o que se está secando, obtenido de una composición polimérica, es redispersable o resoluble en esa misma composición cuando ésta última se aplica a aquél.

Aunque se puede hacer uso de disolventes tales como cetonas o disolventes con una velocidad más lenta de evaporación para resolver algunos de los problemas, estos disolventes pueden tener otros aspectos inherentes tales como aspectos de seguridad y medioambientales, así como el hecho de que pueden ser lentos para secar, lo que puede dar como resultado la migración del disolvente al material envasado. Por lo tanto, es útil el uso de disolventes con una velocidad más rápida de evaporación, aunque, si es demasiado rápida, entonces pueden producirse fallos de impresión.

También hay preocupación con compuestos indeseables que contienen cloro (principalmente ácido clorhídrico y fosgeno), emitidos durante la incineración del envasado impreso con tintas a base de policloruro de vinilo y tintas a base de polivinilbutiral.

Un método para superar tales problemas es usar una combinación de aglutinantes en la que los aglutinantes se pueden escoger para adecuarse a películas y adhesivos particulares. Sin embargo, una desventaja de tal enfoque es que se necesita preparar y almacenar un gran número de aglutinantes para todos los tipos diferentes de tintas que se pueden aplicar a las películas del laminado. Adicionalmente, si las diversas tintas no son compatibles entre sí, entonces se requeriría una amplia limpieza del equipo de impresión para cada cambio.

Los poliuretanos de bajo peso molecular tradicionales pueden dar buena impresión, pero sólo tienen una aplicación limitada para laminados, y habitualmente requieren el mezclamiento con al menos un segundo aglutinante más duro para lograr un buen balance de propiedades.

Los poliuretanos elastoméricos de mayor peso molecular se usan ampliamente en laminación, y pueden dar un buen balance de propiedades; sin embargo, tienen una capacidad de impresión reducida, especialmente en procesos de impresión de alta velocidad.

El documento EP 604890 B1 describe una composición de tinta de impresión para un laminado, que comprende una resina de poliuretano, en la que el poliuretano se prepara con un poliol de bajo peso molecular y un poliol de alto peso molecular. El documento WO 02/38643 describe resinas de poli(uretano/urea) a base de disolvente, adecuadas para laminar tintas de impresión, en las que el prepolímero de poliuretano deriva de una mezcla de un tiol polimérico y un diol. El documento WO 01/14442 describe una resina de poliuretano obtenida preparando un prepolímero terminado en isocianato, que entonces se hace reaccionar con una diamina que es adecuada para formular composiciones de tintas de impresión. El documento EP 1229090 A1 describe una resina de poliuretano, soluble en disolventes orgánicos, en la que el poliuretano se prepara con al menos tres polioles dentro de diferentes intervalos de pesos moleculares, y en la que la resina de poliuretano se puede usar en una tinta de impresión para obtener laminados.

Una desventaja de tales poliuretanos es que a menudo todavía necesitan ser combinados con otros aglutinantes para obtener un buen balance de propiedades, tales como, por ejemplo, adhesión, resistencia de bloques, flexibilidad y resistencia térmica. Además, la técnica anterior no describe ningún aglutinante de poliuretano que proporcione una buena resistencia de unión a la vez que mantenga una capacidad de impresión a velocidades de línea elevadas.

Sorprendentemente, se ha encontrado que es posible preparar aglutinantes de poliuretano que superen muchas de las desventajas de los sistemas de la técnica anterior con un sistema de poliuretano que es adecuado para, *entre otros*, procesos de impresión flexográfica y de impresión calcográfica sobre un amplio intervalo de sustratos usados en laminados de películas de envasado flexible, y que son adecuados para la laminación mediante extrusión.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para obtener una composición de poliuretano a base de disolvente que comprende 80 a 25% de un medio líquido, en el que el medio líquido comprende $\leq 20\%$ en peso de agua, y en el que el PDI del poliuretano a base de disolvente está en el intervalo de 2,8 a 6, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

- 1) preparar un prepolímero A terminado en isocianato;
 - 2a) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero A terminado en isocianato con 0 a 0,95 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto terminador de la cadena, que contiene hidrógenos activos, seleccionado del grupo que consiste en monoalcoholes, aminoalcoholes, aminas primarias o secundarias, e hidrazinas monofuncionales;
 - 2b) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero A terminado en isocianato con 0 a 0,95 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto que extiende la cadena, que contiene hidrógenos activos;
- en el que las etapas 2a) y 2b) juntas están en el intervalo de 0,1 a 1,8 equivalentes estequiométricos;
- 3) opcionalmente introducir un compuesto B terminado en isocianato;
 - 4a) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero terminado en isocianato obtenido en las etapas 2a) y 2b) y los grupos isocianato del compuesto B terminado en isocianato, introducido en la etapa 3), con 0 a 1,0 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto terminador de la cadena, que contiene hidrógenos activos, seleccionado del grupo que consiste en monoalcoholes, aminoalcoholes, aminas primarias o secundarias, e hidrazinas monofuncionales;
 - 4b) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero terminado en isocianato obtenido en las etapas 2a) y 2b) y los grupos isocianato del compuesto B terminado en isocianato, introducido en la etapa 3), con 0 a 1,2 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto que extiende la cadena, que contiene hidrógenos activos;
- en el que las etapas 4a) y 4b) juntas están en el intervalo de 0 a 1,2 equivalentes estequiométricos;

en el que el procedimiento comprende al menos una etapa con un compuesto que extiende la cadena, que contiene hidrógenos activos, y al menos una etapa con un compuesto terminador de la cadena, que contiene hidrógenos activos;

5 en el que si se introduce 0% en peso del compuesto B terminado en isocianato, entonces la etapa 2a) comprende 0,1 a 0,95 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto terminador de la cadena que contiene hidrógenos activos, y se lleva a cabo al menos una etapa 2a) antes de una etapa 2b).

Preferiblemente, el prepolímero A terminado en isocianato, en la etapa 1, tiene un contenido de grupos isocianato en el intervalo de 0,5 a 5,5% en peso, más preferiblemente 0,5 a 4,5% en peso, y lo más preferible 0,5 a 3,5% en peso.

10 Preferiblemente, si es necesario, las etapas finales se repiten hasta que el contenido de grupos isocianato en la composición es $\leq 1\%$ en peso, más preferiblemente $\leq 0,5\%$ en peso, y más preferiblemente 0,01% en peso, y, lo más preferible, tan bajo que el contenido de grupos isocianatos ya no es detectable usando métodos bien conocidos en la técnica.

15 La etapa 2a) y la etapa 2b) del procedimiento de la invención pueden estar en cualquier orden. La etapa 4a) y la etapa 4b) del procedimiento de la invención pueden estar en cualquier orden. Además, la etapa 2a) y 2b), la etapa 3), la etapa 4a) y la etapa 4b) se pueden repetir.

Preferiblemente, la etapa 2a) comprende hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero A terminado en isocianato con 0 a 0,8, más preferiblemente 0,1 a 0,7, y lo más preferible 0,1 a 0,6 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto terminador de la cadena, que contiene hidrógenos activos.

20 Preferiblemente, la etapa 2b) comprende hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero A terminado en isocianato con 0 a 0,95, más preferiblemente 0 a 0,9, y lo más preferible 0 a 0,8 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto que extiende la cadena, que contiene hidrógenos activos.

Preferiblemente, las etapas 2a) y 2b) juntas están en el intervalo de 0,2 a 0,95, más preferiblemente 0,2 a 0,9, lo más preferible 0,2 a 0,85, y especialmente 0,3 a 0,85 equivalentes estequiométricos.

25 Preferiblemente, la etapa 3) comprende introducir 0 a 1600%, más preferiblemente 0 a 1000%, incluso más preferiblemente 0 a 500%, especialmente 0 a 150%, y lo más especialmente 0 a 100% en peso de prepolímero A terminado en isocianato de un compuesto B terminado en isocianato.

30 Preferiblemente, la etapa 4a) comprende hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero terminado en isocianato obtenido en las etapas 2a) y 2b), y los grupos isocianato del compuesto B terminado en isocianato, introducido en la etapa 3), con 0 a 0,55, más preferiblemente 0 a 0,45, y lo más preferible 0 a 0,42 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto terminador de la cadena, que contiene hidrógenos activos.

35 Preferiblemente, la etapa 4b) comprende hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero terminado en isocianato obtenido en las etapas 2a) y 2b), y los grupos isocianato del compuesto B terminado en isocianato, introducido en la etapa 3), con 0 a 1,1, más preferiblemente 0 a 0,95, y lo más preferible 0 a 0,85 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto que extiende la cadena, que contiene hidrógenos activos.

Preferiblemente, las etapas 4a) y 4b) juntas están en el intervalo de 0,3 a 1,2, más preferiblemente 0,3 a 1,1, y lo más preferible 0,4 a 1,1 equivalentes estequiométricos.

40 Preferiblemente, si se introduce 0% en peso del compuesto B terminado en isocianato, entonces la etapa 2a) comprende 0,1 a 0,55, más preferiblemente 0,1 a 0,45, y lo más preferible 0,1 a 0,42 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto terminador de la cadena, que contiene hidrógenos activos.

45 Como está claro para los expertos en la técnica, más de 1 equivalente estequiométrico de un compuesto terminador de la cadena, o más de 1 equivalente estequiométrico de un compuesto que extiende la cadena, o más de 1 equivalente estequiométrico de un compuesto terminador de la cadena y un compuesto que extiende la cadena juntos, basado en la cantidad de grupos isocianato libres disponibles, no reaccionaría con ningún grupo isocianato, y estaría presente como un exceso. Cuando se usa 1 o más de 1 equivalente estequiométrico en la presente invención, esto también incluye tener presente un exceso de compuestos terminadores de la cadena y que extienden la cadena. Por ejemplo, si se usa etanol como disolvente, puede actuar, en las condiciones de reacción correctas tales como temperaturas elevadas o tiempos de reacción prolongados, como un compuesto terminador de la cadena, y todavía está presente en un exceso. Además, cuando está presente un exceso de compuestos terminadores de la cadena y/o compuestos que extienden la cadena, estos pueden reaccionar ventajosamente con cualquier compuesto B terminado en isocianato introducido.

50 Por composición a base de disolvente se quiere decir que el medio líquido en la composición comprende sustancialmente disolventes orgánicos. Preferiblemente, la composición de poliuretano a base de disolvente resultante comprende 80 a 25% en peso, más preferiblemente 70 a 30% en peso, lo más preferible 60 a 35% en peso, y especial-

mente 50 a 40% en peso de medio líquido. Preferiblemente, el medio líquido comprende $\leq 20\%$ en peso de agua, más preferiblemente $\leq 6\%$ en peso, y lo más preferible $\leq 1\%$ en peso de agua. Preferiblemente, el medio líquido comprende ≥ 75 , más preferiblemente $\geq 90\%$ en peso, lo más preferible $\geq 98\%$ en peso, y especialmente 100% en peso de disolventes que se evaporan rápidamente. Los disolventes que se evaporan rápidamente se pueden definir como disolventes que tienen un peso molecular ≤ 125 g/mol, y más preferiblemente 105 g/mol. Más preferiblemente, los disolventes que se evaporan rápidamente se definen como disolventes que tienen una velocidad de evaporación de $\geq 1,0$, más preferiblemente $\geq 1,4$, y preferiblemente $\geq 1,6$. Los valores para las velocidades de evaporación se publicaron por la Texaco Chemical Company en un boletín Solvent Data: Solvent Properties (1990). (Los valores se dan con relación a la velocidad de evaporación (ER) de acetato de butilo, que se define como 1,00). La determinación de las velocidades de evaporación de disolventes que no están nombrados en el boletín de Texaco se realiza como se describe en ASTM D3539. Son particularmente útiles los disolventes que se evaporan rápidamente en los que se requieren tiempos de secado rápidos, especialmente cuando se imprime sobre sustratos hidrófobos y no absorbentes, por ejemplo plásticos, metal y vidrio.

Los ejemplos de tales disolventes incluyen alcoholes (tales como etanol, isopropanol, n-butanol, n-propanol), ésteres (tales como acetato de etilo, acetato de propilo), disolventes aromáticos (tales como tolueno), disolventes cetónicos (tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona), ciclohexanona, diacetonaalcohol; hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos clorados (tales como CH_2Cl_2); éteres (tales como éter dietílico, tetrahidrofurano), y sus mezclas. Lo más preferible, el medio líquido comprende un disolvente seleccionado del grupo que comprende etanol, isopropanol, acetato de etilo y/o una mezcla de los mismos. El medio líquido también puede comprender otros disolventes orgánicos, tales como etoxipropanol y propilenglicol n-propiléter.

La composición de poliuretano resultante, como se obtiene mediante el procedimiento de la invención, también tiene preferiblemente una viscosidad ≤ 18.000 mPa.s, más preferiblemente ≤ 12.000 mPa.s, lo más preferible ≤ 10.000 mPa.s y especialmente ≤ 5.000 mPa.s, en cualquier contenido de sólidos en el intervalo de 20 a 75% en peso, más preferiblemente 35 a 75% en peso, lo más preferible 45 a 75% en peso, y especialmente 50 a 75% en peso en un disolvente que comprende $\geq 70\%$ en peso, más preferiblemente $\geq 90\%$ en peso y lo más preferible 100% en peso de al menos un disolvente que tiene una velocidad de evaporación de $\geq 1,0$. Todas las viscosidades se miden según ISO 2555-1989, a 25°C. Los disolventes preferidos usados para medir la viscosidad del poliuretano incluyen etanol, isopropanol, n-propanol, acetato de etilo, acetato de propilo, y/o sus mezclas.

El prepolímero A terminado en isocianato se obtiene preferiblemente haciendo reaccionar componentes que comprenden (i) al menos un poliisocianato; (ii) opcionalmente al menos un poliol reactivo con isocianato, con un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 50 a 200 g/mol; (iii) al menos un poliol reactivo con isocianato, con un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 201 a 20.000 g/mol; y opcionalmente (iv) un poliol reactivo con isocianato, no comprendido por (ii) o (iii); opcionalmente en presencia de un medio líquido, y opcionalmente en presencia de un catalizador. El prepolímero A terminado en isocianato puede comprender uno o más de un prepolímero A terminado en isocianato.

El compuesto B terminado en isocianato puede ser un poliisocianato como se describe más abajo (por conveniencia, denominado poliisocianato B). El compuesto B terminado en isocianato también puede ser un prepolímero terminado en isocianato. Si el compuesto B terminado en isocianato es un prepolímero terminado en isocianato (por conveniencia, descrito como prepolímero B terminado en isocianato), preferiblemente se obtiene haciendo reaccionar componentes como se describe anteriormente para el prepolímero A terminado en isocianato. El compuesto B terminado en isocianato puede comprender uno o más de un prepolímero B terminado en isocianato y/o poliisocianato B. Si el compuesto B terminado en isocianato es un prepolímero B terminado en isocianato, también puede estar terminado parcialmente y/o extendido parcialmente en la cadena antes de ser introducido en la etapa 3.

El componente (i) de poliisocianato puede ser un poliisocianato alifático, un isocianato aromático, o mezclas de los mismos.

La expresión poliisocianato aromático (en aras de la claridad) está destinada a significar compuestos en los que todos los grupos isocianatos están directamente enlazados a un grupo aromático, independientemente de si también están presentes grupos alifáticos. Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, p-xililendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4-toluendiisocianato, 2,6-toluendiisocianato, 4,4'-metilénbis(fenilisocianato), polimetilénpolifenilpoliisocianatos, 2,4'-metilénbis(fenilisocianato) y 1,5-naftilendiisocianato. Los isocianatos aromáticos preferidos incluyen 2,4'-metilénbis(fenilisocianato) y 4,4'-metilénbis(fenilisocianato). Los poliisocianatos aromáticos proporcionan resistencia química y tenacidad, pero pueden amarillear al exponerlos a la luz UV.

La expresión poliisocianato alifático (en aras de la claridad) está destinada a significar compuestos en los que todos los grupos isocianato están directamente enlazados a grupos alifáticos o cicloalifáticos, independientemente de si también están presentes grupos aromáticos.

Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, etilendiisocianato, para-tetrametilxilendiisocianato (p-TMXDI), meta-tetrametilxilendiisocianato (m-TMXDI), 1,6-hexametilendiisocianato, diisocianato de isofozona (IPDI), ciclohexan-1,4-diisocianato y 4,4'-díciclohexilmetanodiisocianato. Los poliisocianatos alifáticos mejoran la estabilidad hidrolítica,

resisten la degradación por UV, y no amarillean. Los isocianatos alifáticos preferidos incluyen diisocianato de isofofrona, 4,4'-d ciclohexilmetanodiisocianato y 1,6-hexametilendiisocianato.

Preferiblemente, al menos 70% en peso, más preferiblemente al menos 85% en peso, y lo más preferible al menos 95% en peso del poliisocianato en el componente (i) tiene dos grupos isocianato.

5 Los poliisocianatos aromáticos o alifáticos que se han modificado mediante la introducción de, por ejemplo, restos de uretano, alofanato, urea, biuret, uretonimina y uretdiona o isocianurato se pueden usar para el componente (i).

Preferiblemente, el prepolímero A terminado en isocianato y el prepolímero B terminado en isocianato opcional comprenden 2 a 50% en peso, más preferiblemente 5 a 45% en peso, y lo más preferible 8 a 45% en peso de componente (i).

10 Los componentes (ii) a (iv) reactivos con isocianato normalmente consistirán en un componente poliólico que posee grupos reactivos con isocianato, que también puede tener otros grupos reactivos. Por componente poliólico también se pretende incluir compuestos con uno o más grupos reactivos con isocianato, tales como $-\text{OH}$, $-\text{CHR}^1-\text{COOH}$, en el que R^1 puede ser H, alquilo (más preferiblemente alquilo de C_1 a C_8); $-\text{SH}$, $-\text{NH}$ - y $-\text{NH}_2$ -.

15 Los ejemplos de componente (ii) incluyen, pero no se limitan a, 1,4-ciclohexildimetanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, furanodimetanol, ciclohexanodimetanol, glicerol, trimetilolpropano, ácido dimetilolpropanoico (DMPA) y ácido dimetilolbutanoico (DMBA).

20 Preferiblemente, el componente (ii) tiene una media de 1,8 a 3 grupos reactivos con isocianato, y más preferiblemente el componente (ii) tiene una media de 1,8 a 2,5 grupos reactivos con isocianato. Por ejemplo, el componente (iii) puede comprender una mezcla de un triol y un diol, que juntos tienen una media de 1,8 a 2,5 grupos reactivos con isocianato.

Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal del componente (ii) está en el intervalo de 62 a 200 g/mol, y más preferiblemente 84 a 200 g/mol.

25 Preferiblemente, el prepolímero A terminado en isocianato y el prepolímero B terminado en isocianato opcional comprenden 0 a 20% en peso, más preferiblemente 0 a 10% en peso, y lo más preferible 0 a 5% en peso de componente (ii).

30 Los ejemplos de componente (iii) y (iv) incluyen, pero no se limitan a, polioles tales como polipropilenglicoles, copolímeros de poli(óxido de propileno/óxido de etileno), politetrahydrofurano, polibutadieno, polibutadieno hidrogenado, polisiloxano, poliésteres de poliamidas, compuestos polioxietilénicos reactivos con isocianato, poliéster, poliéter, éster de poliéter, policaprolactona, politioéter, policarbonato, polietercarbonato, poliactal y polioles de poliolefinas. Generalmente, los polioles de poliésteres proporcionan una buena resistencia a la intemperie, buena adhesión, resistencia química mejorada y tenacidad; los polioles de poliéteres proporcionan buena flexibilidad, elasticidad y estabilidad durante el almacenamiento; los polioles de policaprolactonas proporcionan una resistencia mejorada a la intemperie y una resistencia térmica mejor que los polioles de poliéteres, y una mejor resistencia al agua que los polioles de poliésteres de adipato.

35 Las amidas de poliésteres se pueden obtener incluyendo aminoalcoholes, tales como etanolamina, en mezclas de poliesterificación. Se pueden usar poliésteres que incorporan grupos carboxi, por ejemplo poliésteres en los que se usan DMPA y/o DMBA durante la síntesis.

40 Los polioles de poliéteres que se pueden usar incluyen productos obtenidos mediante la polimerización de un óxido cíclico, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno o tetrahydrofurano, o mediante adición de uno o más de tales óxidos a iniciadores polifuncionales, por ejemplo agua, metilenglicol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, ciclohexanodimetanol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritrol o bisfenol A. Los polioles de poliéteres especialmente útiles incluyen dioles y trioles de polioxipropileno, dioles y trioles de poli(oxietileno-oxipropileno) obtenidos mediante la adición simultánea o secuencial de óxidos de etileno y de propileno a iniciadores apropiados, y politetrametilenerglicoles obtenidos mediante la polimerización de tetrahydrofurano. Se prefieren particularmente los polipropilenglicoles.

45 Los componentes (iii) y (iv) también pueden incluir grupos reticulantes. Los grupos reticulantes son bien conocidos en la técnica, e incluyen grupos que se reticulan a temperatura ambiente ($20 \pm 3^\circ\text{C}$) o a temperaturas elevadas mediante un número de mecanismos, incluyendo, pero sin limitarse a, reticulación de bases de Schiff (por ejemplo, la reacción de grupos funcionales carbonílicos con grupos funcionales de amina y/o hidrazina reactivos con carbonilo); reticulación silánica (por ejemplo, la reacción de grupos de alcoxisilano en presencia de agua), y reticulación de grupos epoxídicos con grupos funcionales reactivos con epoxi, o el curado de isocianatos, en el que se combinan poliuretanos hidroxil o amina (primaria o secundaria) funcionales con poliisocianatos. Habitualmente, los poliisocianatos se añaden poco antes de la aplicación. Como alternativa, se usan poliisocianatos bloqueados que se desbloquean a temperatura elevada después de la aplicación. La más preferida es la reticulación de isocianatos, cuando se aplica la reticulación durante el proceso de aplicación.

Preferiblemente, el peso molecular medio ponderal del componente (iii) está en el intervalo de 300 a 11.000 g/mol, más preferiblemente 350 a 6.000 g/mol, y especialmente 350 a 5.000 g/mol.

Preferiblemente, el prepolímero A terminado en isocianato y el prepolímero B terminado en isocianato opcional comprenden 0 a 95% en peso, más preferiblemente 30 a 95% en peso, y lo más preferible 40 a 92% en peso de componente (iii).

Preferiblemente, el prepolímero A terminado en isocianato y el prepolímero B terminado en isocianato opcional comprenden 0 a 95% en peso, más preferiblemente 0 a 6% en peso, lo más preferible 0 a 3% en peso, y especialmente 0% en peso de componente (iv).

Las etapas 2a y 4a comprenden el uso de un compuesto terminador de la cadena con hidrógenos activos. Las etapas 2b y 4b comprenden el uso de un compuesto que extiende la cadena con hidrógenos activos.

Los ejemplos de compuestos terminadores de la cadena incluyen monoalcoholes, aminoalcoholes, aminas primarias o secundarias, e hidrazinas monofuncionales, como son bien conocidos en la técnica. Como compuesto terminador de la cadena, se pueden usar compuestos di- o polifuncionales reactivos con isocianato, si sólo un grupo reactivo con isocianato reacciona en las condiciones dadas. Los ejemplos de tales compuestos difuncionales incluyen etanolamina y dietanolamina. El compuesto terminador de la cadena también puede ser un isocianato monofuncional.

Los ejemplos de compuestos que extienden la cadena incluyen aminoalcoholes, diaminas o poliaminas primarias o secundarias tales como etilendiamina, propilendiamina, y aminas cíclicas tales como isoforondiamina y 4,4'-dicitclohexilmetanodiamina; hidrazina e hidrazinas sustituidas, tales como, por ejemplo, dimetilhidrazina, 1,6-hexametilen-bis-hidrazina, carbodihidrazina, hidrazidas de ácidos dicarboxílicos y ácidos sulfónicos, tales como dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido isoftálico, hidrazidas obtenidas haciendo reaccionar lactonas con hidrazina, bis-semicarbazida, y ésteres carbónicos de bishidrazidas con glicoles; azinas tales como azina acetónica, y/o sus mezclas. Otra clase adecuada de compuestos que extienden la cadena son los compuestos denominados "Jeffamine", con una funcionalidad de 2 ó 3 (disponibles de Huntsman). Estos son di- o triaminas a base de PPO o PEO, por ejemplo "Jeffamine" T403 y "Jeffamine" D-400. En una realización especial en la que el prepolímero tiene grupos funcionales reactivos con isocianato (tales como grupos hidroxilo), un compuesto que extiende la cadena también puede ser un isocianato difuncional.

El prepolímero A terminado en isocianato y el prepolímero B terminado en isocianato opcional se obtienen muy preferiblemente haciendo reaccionar componentes que comprenden:

- (i) 8 a 45% en peso de al menos un poliisocianato;
- (ii) 0 a 5% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato, con un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 50 a 200 g/mol;
- (iii) 40 a 92% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato, con un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 201 a 20.000 g/mol; y
- (iv) 0 a 3% en peso de un poliol reactivo con isocianato no comprendido por (ii) o (iii);

en el que (i), (ii), (iii) y (iv) suman 100%;

opcionalmente en presencia de un medio líquido.

El prepolímero A terminado en isocianato y el prepolímero B terminado en isocianato opcional se pueden preparar convencionalmente haciendo reaccionar un exceso estequiométrico del poliisocianato orgánico (componente (i)) con los compuestos reactivos con isocianato (componentes (ii), (iii) y (iv)) en condiciones sustancialmente anhidras, a una temperatura entre alrededor de 30°C y alrededor de 130°C, más preferiblemente alrededor de 45°C a alrededor de 85°C, hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos reactivos con isocianato esté sustancialmente terminada, para formar un prepolímero terminado en isocianato. Preferiblemente, los agentes reaccionantes usados para el prepolímero terminado en isocianato se usan en proporciones que corresponden a una relación de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato de alrededor de 1,2:1 a alrededor de 2:1, más preferiblemente 1,3:1 a alrededor de 2:1, y lo más preferible de alrededor de 1,45:1 a 2:1.

Si se desea, se pueden usar catalizadores tales como dilaurato de dibutilestano y octoato estannoso, catalizadores a base de circonio o titanio, para ayudar a la formación del poliuretano. Opcionalmente, no se añade catalizador. La reacción entre los componentes se puede llevar a cabo en cualquier orden.

La reacción se lleva a cabo habitualmente en presencia de un disolvente orgánico, para controlar la viscosidad. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, acetona, tetrahidrofurano, acetato de etilo, metiletilcetona, metilisobutilcetona, y otros disolventes bien conocidos en la técnica.

Algunos de los grupos isocianato del prepolímero A terminado en isocianato se hacen reaccionar entonces con un componente que extiende la cadena y/o terminador de la cadena, que se añade preferiblemente en un medio líquido a una temperatura entre 20 y 55°C.

5 La introducción del compuesto B terminado en isocianato se puede hacer por medio de una mezcla simple, en la que el compuesto B terminado en isocianato se añade al reactor que contiene el prepolímero A terminado en isocianato, o el compuesto B terminado en isocianato se puede preparar en presencia del prepolímero A terminado en isocianato.

10 Los grupos isocianato que quedan del prepolímero A terminado en isocianato y del prepolímero B terminado en isocianato opcional se hacen reaccionar con un componente que extiende la cadena y/o terminador de la cadena, que se añade preferiblemente en un medio líquido a una temperatura entre 20 y 55°C.

Los ejemplos de procesos adecuados incluyen, pero no se limitan a, los siguientes procesos:

- Preparación de un prepolímero A terminado en isocianato (1), terminación parcial de la cadena (2a) y extensión parcial o completa de la cadena (4b).

15 - Preparación de prepolímero A terminado en isocianato (1), terminación parcial de la cadena (2a), introducir compuesto B terminado en isocianato (3), extensión parcial o total de la cadena (4b), y opcionalmente terminación parcial o total de la cadena (4a).

- Preparación de prepolímero A terminado en isocianato (1), extensión parcial de la cadena (2b), introducir compuesto B terminado en isocianato (3), terminación parcial o completa de la cadena (4a), y extensión parcial o completa de la cadena (4b).

20 - Preparación de prepolímero A terminado en isocianato (1), terminación parcial de la cadena (2a), extensión parcial de la cadena (2b), introducir compuesto B terminado en isocianato (3), y extensión parcial o total de la cadena (4b), y/o terminación parcial o total de la cadena (4a).

En una realización adicional de la presente invención, se proporciona un procedimiento para obtener una composición de poliuretano a base de disolvente, que comprende las siguientes etapas:

25 1) preparar un prepolímero A terminado en isocianato;

2a) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero A terminado en isocianato con 0,1 a 0,6 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto terminador de la cadena que contiene hidrógenos activos;

30 2b) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero A terminado en isocianato con 0 a 0,8 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto que extiende la cadena que contiene hidrógenos activos;

en el que las etapas 2a) y 2b) juntas están en el intervalo de 0,3 a 0,85 equivalentes estequiométricos;

3) introducir 0 a 100% en peso de prepolímero A terminado en isocianato de un compuesto B terminado en isocianato;

35 4a) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero terminado en isocianato obtenido en las etapas 2a) y 2b), y el compuesto B terminado en isocianato, introducido en la etapa 3, con 0 a 0,42 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto terminador de la cadena, que contiene hidrógenos activos;

40 4b) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero terminado en isocianato obtenido en las etapas 2a) y 2b), y el compuesto B terminado en isocianato, introducido en la etapa 3, con 0 a 0,85 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto que extiende la cadena que contiene hidrógenos activos;

en el que las etapas 4a) y 4b) juntas están en el intervalo de 0,4 a 1,1 equivalentes estequiométricos;

en el que el procedimiento comprende al menos una etapa con un compuesto que extiende la cadena que contiene hidrógenos activos y al menos una etapa con un compuesto terminador de la cadena que contiene hidrógenos activos;

45 en el que, si se introduce 0% en peso del compuesto B terminado en isocianato, entonces la etapa 2a) comprende 0,1 a 0,42 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto terminador de la cadena que contiene hidrógenos activos, y al menos una etapa 2a) se lleva a cabo antes de una etapa 2b).

50 Preferiblemente, la composición a base de disolvente resultante tiene una distribución amplia de pesos moleculares. Más preferiblemente, la composición a base de disolvente resultante tiene una distribución polimodal de pesos moleculares.

El índice de polidispersidad (PDi) se define como el peso molecular medio ponderal (Mw) dividido entre el peso molecular medio numérico (Mn). El Mw y el Mn se determinan habitualmente usando cromatografía de permeación en gel (GPC), con poliestireno como patrón y tetrahidrofurano como eluyente. El PDi se calcula sobre el peso molecular total de los poliuretanos A y B de la composición de la invención.

5 Preferiblemente, el PDi de los poliuretanos en la composición resultante de la invención está en el intervalo de 1,3 a 10, más preferiblemente 2,8 a 6, lo más preferible 3,0 a 6, y especialmente 3,0 a 5,0.

10 El Mp es el peso molecular con la señal más elevada (es decir, el vértice del pico) en un cromatograma que resulta de medir el peso molecular de la composición de la invención usando cromatografía de permeación en gel (GPC) con poliestireno como patrón y tetrahidrofurano como eluyente. El Mp también es conocido como el Mw pico. Los valores de Mp se explican en Modern Size Exclusion Liquid Chromatography, W.W. Yau, J.K. Kirkland y D.D. Bly, John Wiley & Sons, USA, 1997.

Preferiblemente, el Mp de los poliuretanos en la composición resultante de la invención está en el intervalo de 6.000 a 60.000 g/mol, más preferiblemente 20.000 a 60.000 g/mol, lo más preferible 25.000 a 60.000 g/mol, y especialmente 30.000 a 60.000 g/mol.

15 Preferiblemente, la composición de la invención comprende al menos: 10 a 90% en peso, más preferiblemente 50 a 90% en peso, y lo más preferible 75 a 90% en peso de un poliuretano que tiene un Mp en el intervalo de 6.000 a 60.000 g/mol, más preferiblemente 25.000 a 60.000 g/mol, y lo más preferible 32.000 a 60.000 g/mol.

En una realización adicional de la presente invención, la composición resultante de la invención comprende poliuretanos que tienen un Mp en el intervalo de 6.000 a 60.000 g/mol, y un PDi en el intervalo de 2,8 a 6.

20 Preferiblemente, la composición resultante del procedimiento de la invención forma una película.

Por formar una película se quiere decir que, al eliminar la mayoría o todo el medio líquido de la composición de poliuretano, se forma una película cohesiva. Adicionalmente, tiene un nivel mínimo de resistencia y es seca al tacto, es decir, puede ser ligeramente pegajosa, pero el material no se transferirá cuando es tocado. Un poliuretano no formador de película seguirá siendo, incluso en ausencia de cualquier medio líquido, muy pegajoso y similar a una pasta.

25 Tras obtener la composición de poliuretano a base de disolvente resultante, se puede eliminar parte o todo el disolvente orgánico, o se puede añadir adicionalmente disolvente orgánico y/o agua para dar una disolución de poliuretano con un contenido de sólidos en el intervalo de 10 a 90% en peso, preferiblemente 35 a 75% en peso, más preferiblemente 42 a 65% en peso, y lo más preferible 49 a 60% en peso.

30 La composición de poliuretano a base de disolvente resultante tiene un equilibrio entre propiedades, tal como una buena solubilidad en disolventes, buena adhesión, resistencia de unión, resistencia al bloqueo, resistencia térmica y capacidad de impresión.

La composición de poliuretano a base de disolvente resultante de la invención se puede usar directamente o en combinación con, por ejemplo, cargas, ceras, espesantes, corresinas y/o colorantes.

35 La composición de poliuretano a base de disolvente resultante de la invención se puede usar como un aglutinante para tintas para envases.

En una realización de la presente invención, se proporciona una tinta que comprende una composición de poliuretano a base de disolvente obtenida a partir del procedimiento según la invención, un colorante y opcionalmente un disolvente orgánico adicional.

40 La tinta tiene preferiblemente una viscosidad en el intervalo de 30 a 1.000 mPa·s, y más preferiblemente 30 a 500 mPa·s a 20°C.

45 La viscosidad de la tinta también se puede medir usando un viscosímetro de tipo copa, en el que se mide en segundos el tiempo que tarda una muestra en salir del orificio del recipiente de la muestra. Un ejemplo de tal viscosímetro es un viscosímetro Ford Cup, y un viscosímetro Ford Cup 4 tiene un orificio de 4 mm. Esta copa es adecuada para viscosidades de tinta en el intervalo de aproximadamente 30 a 375 mPa·s, y tales tintas salen habitualmente en alrededor de 10 a 100 segundos.

La tinta tiene preferiblemente una viscosidad en el intervalo de 10 a 100 segundos, más preferiblemente 10 a 75 segundos, y especialmente 10 a 60 segundos cuando se mide usando un Ford Cup 4.

Preferiblemente, la tinta tiene un contenido de sólidos en el intervalo de 10 a 80% en peso, más preferiblemente 10 a 70% en peso, y lo más preferible 15 a 60% en peso.

50 Preferiblemente, la tinta comprende 9 a 75% en peso, más preferiblemente 9 a 70% en peso, y lo más preferible 9 a 60% en peso del poliuretano a base de disolvente obtenido a partir del procedimiento de la presente invención.

Preferiblemente, la tinta comprende 1 a 50% en peso, más preferiblemente 3 a 40% en peso, y lo más preferible 8 a 40% en peso de un colorante.

5 Los colorantes incluyen colorantes, pigmentos, o sus mezclas. El pigmento puede ser cualquier pigmento orgánico o inorgánico convencional, tal como dióxido de titanio, negro de humo o cualesquiera pigmentos coloreados bien conocidos en la técnica.

Los colorantes pueden ser cualesquiera colorantes convencionales seleccionados de colorantes ácidos, colorantes naturales, colorantes directos catiónicos o aniónicos, colorantes básicos y colorantes reactivos.

Opcionalmente, la tinta también puede contener otros ingredientes usados en tintas, por ejemplo desespumantes, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, bacteriocidas y modificadores de la viscosidad.

10 La tinta se puede usar en un número de procesos de impresión, incluyendo los procesos flexográficas y/o de impresión calcográfica.

En una realización adicional de la presente invención, se proporciona un procedimiento para imprimir una imagen sobre un sustrato, que comprende aplicarle una tinta que comprende una composición de poliuretano obtenida a partir del procedimiento según la presente invención.

15 Preferiblemente, el proceso de impresión es un proceso de impresión flexográfica y/o calcográfica.

La invención se describirá ahora solamente mediante el ejemplo. CE significa un ejemplo comparativo. Todas las partes y porcentajes están en peso excepto que se especifique de otro modo.

Materiales usados:

	IPDI	=	diisocianato de isoforona
20	MDI	=	4,4'-difenilmetano diisocianato
	PPG 4000	=	Acclaim 4200 = polipropilenglicol, Mw 4000 (Bayer)
	1,3-BG	=	1,3-butildiglicol
	IPDA	=	isoforondiamina
	n-BA	=	n-butilamina
25	EtOH	=	etanol (99,8%) (disolvente y terminador) (BP)
	EA	=	acetato de etilo (disolvente) (BP)
	PP-A	=	prepolímero A terminado en isocianato
	Solsperse 20000	=	agente dispersante (Noveon)
	Solsperse 12000	=	agente dispersante (Noveon)
30	Finntitan RD15	=	pigmento blanco (Kemira)
	Sunfast Blue 249-0435	=	pigmento azul (Sun Chemical)
	NC-DLX 3.5	=	aglutinante de nitrocelulosa (Wolff)
	NC A-400	=	aglutinante de nitrocelulosa (65% de IPA) (Wolff)
35	NeoRez U-351	=	aglutinante de poliuretano elastomérico, no reactivo, 40% de sólidos en una mezcla de disolventes EA:EtOH 33:66 (DSM NeoResins BV)
	COPP	=	sustrato, MB 400, polipropileno biorientado coextruido (Mobil)
	PET (Corona)	=	sustrato Mylar 400C, poliéster, tratado en corona (Toray Plastic)
	PET (PVDC)	=	sustrato, 14F760, poliéster, tratado con PVDC (Deprosa)
	PET (Chemical)	=	sustrato, Mylar 813, poliéster, tratado químicamente (Toray Plastic)
40	PE	=	sustrato, polietileno (Nordenia)
	s.a.	=	equivalentes estequiométricos de NCO sin reaccionar

Ejemplos 1 a 3, ejemplos comparativos C1 a C3

Etapa 1:

Se preparó un prepolímero A terminado en isocianato según lo siguiente:

5 Se cargó una vasija de reacción de cuatro bocas con un agitador, un termómetro, un condensador y una tubería de introducción de gas con poliisocianato(s) fundido (componente (i)). A la vasija de reacción se añadieron polioles reactivos con isocianato (componentes (ii), (iii) y (iv)). La temperatura se incrementó hasta 45°C en nitrógeno. A la vasija de reacción se añadió catalizador de estaño. La temperatura se incrementó hasta 65°C y se mantuvo durante 120 minutos. Se midió el % de NCO resultante. Mientras se enfriaba la mezcla de reacción hasta una temperatura entre 55 y 10 20°C, se añadió medio líquido para disolver uniformemente la mezcla de reacción. El % de NCO resultante se midió nuevamente.

Etapa 2:

Se añadió un terminador de la cadena con hidrógenos activos en un medio líquido al prepolímero terminado en isocianato obtenido en la etapa 1, para terminar la cadena de parte del prepolímero terminado en isocianato. Se midió el % de NCO resultante.

15 Etapa 3:

A la mezcla de reacción obtenida en la etapa 2 se añadió el compuesto B terminado en isocianato.

Si el compuesto B comprende un prepolímero B terminado en isocianato, entonces el prepolímero B terminado en isocianato se prepara según lo siguiente:

20 Se cargó una vasija de reacción de cuatro bocas con un agitador, un termómetro, un condensador y una tubería de introducción de gas con poliisocianato(s) fundido (componente (i)), y se añadieron polioles reactivos con isocianato (componentes (ii), (iii) y (iv)) a la vasija de reacción. La temperatura se incrementó hasta 45°C en nitrógeno. A la vasija de reacción se añadió catalizador de estaño. La temperatura se incrementó hasta 65°C y se mantuvo durante 120 minutos. Se midió el % de NCO resultante. Mientras se enfriaba la mezcla de reacción hasta una temperatura entre 55 y 25 20°C, se añadió medio líquido para disolver uniformemente la mezcla de reacción. El % de NCO resultante se midió nuevamente

Etapa 4:

A una temperatura entre 55 y 20°C, se añadió un extensor de la cadena con hidrógenos activos y/o un terminador de la cadena con hidrógenos activos en un medio líquido a la vasija de reacción, para extender la cadena del prepolímero. La reacción se continuó hasta que el % de NCO final estaba por debajo del límite de detección (0,1%).

30 En la Tabla 1 a continuación se dan los componentes y cantidades usados. En la Tabla 2 a continuación se dan las propiedades resultantes.

Tabla 1

Ejemplos	1	2	3
Prepolímero A terminado en isocianato - etapa 1			
(i) MDI (g)	85,1	89,7	137,3
(i) IPDI (g)	-	-	35,5
(ii) 1,3-BG (g)	9,2	8,6	14,7
(iii) PPG-4000 (g)	440,5	413,5	704,6
Octoato de estaño o * DBTL (g)	0,07	0,07	*0,27
% de NCO	1,8	2,3	2,9
EA (g)	119,1	111,7	-
% de NCO	1,4	1,9	2,9
Terminación de la cadena - etapa 2			
n-BA s.a./(g)	0,4/(6,8)	0,3/(6,5)	-

ES 2 358 922 T3

EtOH s.a./ (g)			0,2 (6,4)
EA (g)	74,6	70,0	294,4
%de NCO	0,7	1,2	1,6
Compuesto B terminado en isocianato - etapa 3			
Compuesto B (%)	66	56	-
PP-A procedente de la etapa 1 (g)	488,7	402,2	-
Extensión de la cadena - etapa 4b			
IPDA s.a./ (g)	0,8/(19,5)	0,8/(25,0)	0,91/(35,4)
Terminación de la cadena - etapa 4a			
n-BA s.a./ (g)	0,15/(3,0)	0,15/(3,9)	-
Medio liquido			
EtOH (g)	580	470	570
Sistema disolvente final de la composición			
EtOH %	64	61	65
EA %	36	39	35

Tabla 1 (continuación)

Ejemplos comparativos	C1	C2	C4
Prepolímero A terminado en isocianato - etapa 1			
(i) MDI (g)	69,2	79,2	125,5
(i) IPDI (g)	-	-	32,5
(ii) 1,3-BG (g)	7,4	7,6	13,3
(iii) PPG-4000 (g)	358,4	364,9	644,1
Octoato de estaño o * DBTL (g)	0,06	0,06	*0,24
% de NCO	1,2	1,8	2,2
EA (g)	96,8	160,4	270
% de NCO	1,2	1,8	2,2
Terminación de la cadena - etapa 2			
n-BA s.a. (g)	-	-	-
Compuesto B terminado en isocianato - etapa 3			
Compuesto B (%)	100	100	
PP-A procedente de la etapa 1 (g)	592,6	612,2	-
Extensión de la cadena - etapa 4b			
IPDA s.a./ (g)	0,8/(26,3)	0,8/(35,5)	0,91/(44,4)
Terminación de la cadena - etapa 4a			
n-BA s.a./ (g)	0,15/(4,1)	0,15/(5,6)	-

Medio líquido			
EtOH (g)	580	531	675
Sistema disolvente final de la composición			
EtOH %	64	61	71
EA %	36	39	29

Tabla 2

Ejemplos	1	2	3	C1	C2	C3
% de sólidos	50,0	52,5	52,3	53,9	53,1	48,81
Viscosidad mPa·s	3450	3100	1600	41000	13200	14000
Mw	59850	45900	37300	98100	70400	62500
PDI	3,9	3,6	3,2	3,1	3,1	2,8
Mp	58150	37800	33000	92700	63400	61300

Determinación del peso molecular

5 El análisis de cromatografía de permeación en gel para la determinación de los pesos moleculares de los polímeros se llevó a cabo en un equipo de HPLC de Waters, incluyendo una bomba (bomba de HPLC Waters 515), un autoinyector (Waters 717 plus), y un horno de columna. El eluyente fue un tetrahidrofurano de grado GPC estabilizado con BHT, pureza >99,8% (THF). El volumen de inyección fue 150 µl. El caudal del flujo se estableció en 1,0 cm³/min. Se aplicaron tres nuevos PLgel 5 µm MIXED-D (300 x 7,5 mm), de Polymer Laboratories, con una columna de guarda (PLgel 5 µm Guard, 50 x 7,5 mm) a una temperatura de 40°C.

10 La detección se llevó a cabo con un detector de índice de refracción diferencial (Waters 2410) a una temperatura interna de 40°C. Se disolvieron 25 mg de la muestra en 4 cm³ de THF, y las mezclas se dejaron sin perturbar durante al menos 1 hora. La calibración se llevó a cabo con 8 patrones de poliestireno (Polymer Laboratories, Easical PS-2), que oscilan desde 580 hasta 377.400 g/mol, preparados a una concentración de 0,10% p/v. El cálculo se llevó a cabo con software Empower PRO 2002 (Waters) con una curva de calibración de tercer orden (R > 0,99990), y usando una línea base plana y horizontal que considera especies entre 400.000 y 500 g/mol.

15 Los pesos moleculares se expresan en g/mol en esta solicitud, y se debería entender que esto es un peso molecular medido frente a patrones de poliestireno y derivado usando una calibración universal como se describe anteriormente.

20 Tinta Blanca

25 Los ingredientes 1 a 4 como se muestran en la Tabla 3 más abajo se mezclan en una mezcla homogénea. Se añadió el ingrediente 5 a la mezcla, y se dispersó usando un Cowles Dissolver o similar hasta que se alcanzó una consistencia de suspensión lechosa y las partículas del pigmento tenían un tamaño menor que 10 µm (alrededor de 30 minutos). Se añadió el ingrediente 6 con agitación. La viscosidad de la tinta se ajustó con etanol hasta una viscosidad de 18 a 22 segundos, según se mide mediante un Ford Cup 4 a 20°C.

Tabla 3

nº	Ingrediente	Tinta 1	Tinta 2	Tinta 3	Tinta 4
1	Etanol	12,5	12,5	12,5	12,5
2	Acetato de etilo	4,2	4,2	4,2	4,2
3	Solsperse 20000	0,5	0,5	0,5	0,5
4	NC-DLX 3.5	2,1	2,1	2,1	2,1
5	Finntitan RD15	30,0	30,0	30,0	30,0

6	NeoRez U-351	30,0	-	-	-
6	Ejemplo 1	-	24,0	-	-
6	Ejemplo 2	-	-	22,9	-
6	Ejemplo 3				21,4

Adhesión

Una película de la tinta blanca preparada como se describe en la Tabla 3 anterior se moldeó sobre cada sustrato (6 µm húmedo) y se secó con una secadora de pelo durante 5 segundos.

5 Se aplicó una cinta autoadhesiva (10 cm, tipo 683 de 3M) con presión uniforme sobre la capa de tinta impresa sobre un sustrato inmediatamente después de secar la capa, y se arrancó del sustrato inmediatamente después. La cantidad de la impresión adherida a la cinta se clasificó con una escala de 0 a 5, en la que 0 significa que más del 95% de la capa impresa se adhirió a la cinta, 1 significa que más del 50% de la capa se adhirió a la cinta, 2 significa que menos del 30% de la capa impresa se adhirió a la cinta, 3 significa que menos del 20% de la capa impresa se adhirió a la cinta, 4 significa que menos del 10% de la capa impresa se adhirió a la cinta, y 5 significa que menos del 2% de la película impresa se adhirió a la cinta. Los resultados se muestran en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4

	Tinta 1	Tinta 2	Tinta 3	Tinta 4
COPP	5	5	5	5
PET (PVdC)	5	5	5	5
PET (Corona)	5	5	5	5
PET (Chemical)	5	5	5	5

Resistencias de la unión

15 La técnica para la producción del laminado es la técnica de laminación a base de adhesivo. Una película de la tinta blanca preparada como se describe en la Tabla 3 anterior se moldeó sobre cada sustrato (6 µm húmedo) y se secó con una secadora de pelo durante 5 segundos. Después de 2 horas, se aplicó un adhesivo Novacote 275/Ca12, 4 µm húmedo, 33,3% de sólidos, sobre la capa de tinta blanca, y se aplicó el segundo sustrato a la capa de adhesivo. Los laminados se laminaron con un rodillo de 10 kg y se almacenaron durante 2 días a temperatura ambiente. Después, la resistencia de la unión se midió separando mediante tracción los sustratos usando un dinamómetro JBA modelo 853.

20 La resistencia de la unión se expresa como una combinación de un valor numérico y letras. El valor numérico representa los gramos necesarios para separar el laminado de una anchura de 15 mm y una velocidad del dinamómetro de 100 mm/min., y se da en Newton/15 mm. Cuanto mayor es el valor, más grande es la resistencia de unión. Las letras indican el tipo de ruptura con respecto a la capa de la tinta de impresión. Los resultados se dan en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5

Laminación	Tinta 1	Tinta 2	Tinta 3	Tinta 4
COPP/COPP	4,7R	4,8R	4,7R	2,7P
COPP/PE	5,0R	2,7R	4,0R	3,4P
PET (Chemical)/COPP	2,3R	2,6P	3,0P	1,8P
PET (Chemical)/PE	4,2R	3,0P	3,1P	1,8P
PET (PvDC) /COPP	4,3R	4,4R	2,2R	3,3R
PET (PvDC)/PE	3,0R	2,0R	1,6R	2,9R
PET (Corona)/COPP	1,6T	1,5T	1,3T	1,6T

PET (Corona)/PE	1,1T	0,9T	1,0T	1,4T
T: Transferencia de 100% de la capa de tinta (desde el sustrato al contrasustrato)				
P: Separación de la capa de tinta (entre el sustrato y el contrasustrato)				
R: Ruptura/desgarro de una de las dos películas del laminado.				

Resistencia al bloqueo

Una película de OPP impresa con una capa de tinta se solapó sobre una película de OPP no impresa que había sido sometida a un tratamiento de descarga en corona de forma que la superficie impresa y por lo tanto tintada de la primera se puso en contacto con la superficie de la segunda. El montaje resultante se dejó reposar bajo una carga de 3 kg/cm² a 40°C durante un día. La película de OPP no impresa se separó por pelado de la película de OPP impresa, y se observó el grado en el que la película de tinta se transfirió a la superficie no impresa, y se dio en una escala de 1 a 4, y los resultados se muestran en la Tabla 6 a continuación:

4 significa que la película de OPP no impresa se separó suavemente por pelado, y nada de la película de tinta se transfirió a ella.

3 significa que la película de OPP no impresa no se separó suavemente por pelado, pero nada de la película de tinta se transfirió a ella.

2 significa que se transfirió menos del 50% de la película de tinta.

1 significa que se transfirió 50 a 100% de la película de tinta.

Tabla 6

	Tinta 1	Tinta 2	Tinta 3
Tinta/película	3	3	3

Resistencia al calor

La resistencia al calor (también conocida como termorresistencia) se ensayó con una máquina de sellado térmico, Otto Burgger HSG/ETK. Se colocó un área de un sustrato impreso en contacto con papel de aluminio entre las tenazas de sellado térmico previamente ajustadas a una temperatura de al menos 120°C. Se aplicó un tiempo de residencia de 1 segundo a una presión de 3 bares/cm². Tras enfriar, la impresión y el papel metálico se separaron mediante tracción y se examinaron para determinar la retirada de la tinta y la transferencia de la tinta sobre el papel metálico. Si la muestra pasaba el ensayo, la temperatura se incrementaba etapa por etapa hasta que se producía un fallo. Para que se pueda pasar el ensayo, no debería de haber transferencia de tinta desde la impresión al papel metálico. Una temperatura aceptable para un fallo es 140°C. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 7.

Tabla 7

	Tinta 1	Tinta 2	Tinta 3	Tinta 5
COPP	180°C	160°C	160°C	180°C

Formación de telaraña

La formación de telaraña es una de las causas de problemas de impresión. Las composiciones de poliuretano de los ejemplos 1 a 3 y ejemplos comparativos 1 a 3 se formularon en tinta azul para mostrar una mejora en la tendencia a la formación de telaraña.

Tinta Azul

Los ingredientes 1 a 5 como se muestran en la Tabla 8 a continuación se mezclaron en una mezcla homogénea. Se añadió el ingrediente 6 a la mezcla y se dispersó usando un Cowles Dissolver o similar hasta que se alcanzó una consistencia de suspensión lechosa y las partículas del pigmento se redujeron hasta un tamaño menor que 10 µm (alrededor de 30 minutos). Se añadió una disolución de los ingredientes 7, 8 y 9 con agitación. La viscosidad de la tinta se ajustó con el ingrediente 10 hasta una viscosidad de 30 a 40 segundos según se mide mediante un Ford Cup 4 a 20°C.

Tabla 8

nº	Ingrediente	Tinta 5	Tinta 6	Tinta 7	Tinta 8	Tinta 9	Tinta 10
1	Etanol	25,9	25,9	25,9	25,9	25,9	25,9
2	Acetato de etilo	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1
3	Solsperse 20000	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
4	Solsperse 12000	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
5	NC A-400 (65% IPA)	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
6	Sunfast Blue 249-0435	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
7	Etanol	15,2	16,3	16,2	16,8	16,5	14,7
8	Acetato de etilo	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
9	Ejemplo 1	22,1	-	-	-	-	-
9	Ejemplo 2	-	21,0	-	-	-	-
9	Ejemplo 3	-	-	21,1	-	-	-
9	Ejemplo comparativo 1	-	-	-	20,5	-	-
9	Ejemplo comparativo 2	-	-	-	-	20,8	-
9	Ejemplo comparativo 3	-	-	-	-	-	22,6
10	Etanol	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7

Las tintas se ajustaron con etanol adicional hasta una viscosidad de 18 a 20 segundos (Ford Cup 4 a 20°C).

5 Se colocaron cinco gotas de la composición de tinta azul sobre una película de polietileno limpia. Las gotas se moldearon inmediatamente con un rodillo manual flexográfico que se hizo rodar 5 veces (arriba y abajo), con succión de puntos. Se observó la tendencia a formar telaraña durante la aplicación.

Después de 5 minutos, se valoró la aparición de la tinta aplicada sobre la película de polietileno con respecto a la cantidad de tinta que se elimina del sustrato, indicando una evolución diferente de la pegajosidad entre las versiones. La escala usada iba de 0 a 5, siendo 5 el mejor resultado. Los resultados se muestran en la Tabla 9 a continuación.

Tabla 9

	Tinta 5	Tinta 6	Tinta 7	Tinta 8	Tinta 9	Tinta 10
Formación de telaraña	3	4	4	0	1	2
Aspecto	3	5	4	0	1	2

10

Es manifiesto que la baja viscosidad de los ejemplos 1 a 3 (tintas 5 a 7), cuando se compara con los ejemplos comparativos 1 a 3 (tintas 8 a 10) a sólidos equivalentes (Tabla 1), contribuye a una mejora en las propiedades de formación de telaraña y, *entre otras*, de la impresión.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para obtener una composición de poliuretano a base de disolvente que comprende 80 a 25% de un medio líquido, en el que el medio líquido comprende $\leq 20\%$ en peso de agua, y en el que el PDI del poliuretano a base de disolvente está en el intervalo de 2,8 a 6, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:
- 1) preparar un prepolímero A terminado en isocianato;
 - 5 2a) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero A terminado en isocianato con 0 a 0,95 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto terminador de la cadena, que contiene hidrógenos activos, seleccionado del grupo que consiste en monoalcoholes, aminoalcoholes, aminas primarias o secundarias, e hidrazinas monofuncionales;
 - 10 2b) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero A terminado en isocianato con 0 a 0,95 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto que extiende la cadena, que contiene hidrógenos activos;

en el que las etapas 2a) y 2b) juntas están en el intervalo de 0,1 a 1,8 equivalentes estequiométricos;

 - 3) opcionalmente introducir un compuesto B terminado en isocianato;
 - 15 4a) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero terminado en isocianato obtenido en las etapas 2a) y 2b) y los grupos isocianato del compuesto B terminado en isocianato, introducido en la etapa 3), con 0 a 1,0 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto terminador de la cadena, que contiene hidrógenos activos, seleccionado del grupo que consiste en monoalcoholes, aminoalcoholes, aminas primarias o secundarias, e hidrazinas monofuncionales;
 - 20 4b) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero terminado en isocianato obtenido en las etapas 2a) y 2b) y los grupos isocianato del compuesto B terminado en isocianato, introducido en la etapa 3), con 0 a 1,2 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto que extiende la cadena, que contiene hidrógenos activos;

en el que las etapas 4a) y 4b) juntas están en el intervalo de 0 a 1,2 equivalentes estequiométricos;

en el que el procedimiento comprende al menos una etapa con un compuesto que extiende la cadena, que contiene hidrógenos activos, y al menos una etapa con un compuesto terminador de la cadena, que contiene hidrógenos activos;

en el que si se introduce 0% en peso del compuesto B terminado en isocianato, entonces la etapa 2a) comprende 0,1 a 0,95 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto terminador de la cadena que contiene hidrógenos activos, y se lleva a cabo al menos una etapa 2a) antes de una etapa 2b).

 - 30 2.- Un procedimiento para obtener una composición de poliuretano a base de disolvente, que comprende las siguientes etapas:
 - 1) preparar un prepolímero A terminado en isocianato;
 - 35 2a) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero A terminado en isocianato con 0 a 0,95 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto terminador de la cadena, que contiene hidrógenos activos;
 - 2b) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero A terminado en isocianato con 0 a 0,95 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto que extiende la cadena, que contiene hidrógenos activos;

en el que las etapas 2a) y 2b) juntas están en el intervalo de 0,1 a 1,8 equivalentes estequiométricos;

 - 40 3) introducir un compuesto B terminado en isocianato;
 - 4a) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero terminado en isocianato obtenido en las etapas 2a) y 2b) y los grupos isocianato del compuesto B terminado en isocianato, introducido en la etapa 3), con 0 a 1,0 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto terminador de la cadena, que contiene hidrógenos activos;
 - 45 4b) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero terminado en isocianato obtenido en las etapas 2a) y 2b) y los grupos isocianato del compuesto B terminado en isocianato, introducido en la etapa 3), con 0 a 1,2 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto que extiende la cadena, que contiene hidrógenos activos;

en el que las etapas 4a) y 4b) juntas están en el intervalo de 0 a 1,2 equivalentes estequiométricos;

en el que el procedimiento comprende al menos una etapa con un compuesto que extiende la cadena, que contiene hidrógenos activos, y al menos una etapa con un compuesto terminador de la cadena, que contiene hidrógenos activos.

- 5 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que las etapas 2a) y 2b) juntas están en el intervalo de 0,2 a 0,95 equivalentes estequiométricos.
- 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa 3 comprende introducir 0 a 1600% en peso de prepolímero A terminado en isocianato de un compuesto B terminado en isocianato.
- 10 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el Mp del poliuretano a base de disolvente está en el intervalo de 6.000 a 60.000 g/mol.
- 6.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el PDi del poliuretano a base de disolvente está en el intervalo de 1,3 a 10.
- 7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el Mp del poliuretano a base de disolvente está en el intervalo de 6.000 a 60.000 g/mol, y el PDi está en el intervalo de 2,8 a 6.
- 15 8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el prepolímero A terminado en isocianato se obtiene haciendo reaccionar componentes que comprenden:
- (i) 8 a 45% en peso de al menos un poliisocianato;
- (ii) 0 a 5% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato, con un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 50 a 200 g/mol;
- 20 (iii) 40 a 92% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato, con un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 201 a 20.000 g/mol; y
- (iv) 0 a 3% en peso de un poliol reactivo con isocianato no comprendido por (ii) o (iii);
- en el que (i), (ii), (iii) y (iv) suman 100%;
- opcionalmente en presencia de un medio líquido.
- 25 9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto B terminado en isocianato es al menos un poliisocianato.
- 10.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el compuesto B terminado en isocianato es al menos un prepolímero B terminado en isocianato.
- 30 11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que el prepolímero B terminado en isocianato se obtiene haciendo reaccionar componentes que comprenden:
- (i) 8 a 45% en peso de al menos un poliisocianato;
- (ii) 0 a 5% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato, con un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 50 a 200 g/mol;
- 35 (iii) 40 a 92% en peso de al menos un poliol reactivo con isocianato, con un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 201 a 20.000 g/mol; y
- (iv) 0 a 3% en peso de un poliol reactivo con isocianato no comprendido por (ii) o (iii);
- en el que (i), (ii), (iii) y (iv) suman 100%;
- opcionalmente en presencia de un medio líquido.
- 40 12.- Un procedimiento según la reivindicación 8 u 11, en el que el medio líquido comprende $\leq 20\%$ en peso de agua.
- 13.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de poliuretano a base de disolvente tiene una viscosidad ≤ 5.000 mPa·s a cualquier contenido de sólidos en el intervalo de 45 a 75% en peso en un disolvente, que comprende $\geq 70\%$ en peso de al menos un disolvente que tiene una velocidad de evaporación de $\geq 1,0$.

14.- Una tinta que comprende una composición de poliuretano a base de disolvente obtenida mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, un colorante y opcionalmente un disolvente orgánico adicional.

5 15.- Una tinta que comprende una composición de poliuretano a base de disolvente, un colorante y opcionalmente un disolvente orgánico adicional, en la que la composición de poliuretano a base de disolvente se obtiene mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

1) preparar un prepolímero A terminado en isocianato;

2a) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero A terminado en isocianato con 0 a 0,95 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto terminador de la cadena, que contiene hidrógenos activos;

2b) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero A terminado en isocianato con 0 a 0,95 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto que extiende la cadena, que contiene hidrógenos activos;

en el que las etapas 2a) y 2b) juntas están en el intervalo de 0,1 a 1,8 equivalentes estequiométricos;

3) opcionalmente introducir un compuesto B terminado en isocianato;

4a) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero terminado en isocianato obtenido en las etapas 2a) y 2b) y los grupos isocianato del compuesto B terminado en isocianato, introducido en la etapa 3), con 0 a 1,0 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto terminador de la cadena, que contiene hidrógenos activos;

4b) hacer reaccionar los grupos isocianato del prepolímero terminado en isocianato obtenido en las etapas 2a) y 2b) y los grupos isocianato del compuesto B terminado en isocianato, introducido en la etapa 3), con 0 a 1,2 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto que extiende la cadena, que contiene hidrógenos activos;

en el que las etapas 4a) y 4b) juntas están en el intervalo de 0 a 1,2 equivalentes estequiométricos;

en el que el procedimiento comprende al menos una etapa con un compuesto que extiende la cadena, que contiene hidrógenos activos, y al menos una etapa con un compuesto terminador de la cadena, que contiene hidrógenos activos;

en el que si se introduce 0% en peso del compuesto B terminado en isocianato, entonces la etapa 2a) comprende 0,1 a 0,95 equivalentes estequiométricos de al menos un compuesto terminador de la cadena que contiene hidrógenos activos, y se lleva a cabo al menos una etapa 2a) antes de una etapa 2b).

16.- Una tinta según la reivindicación 14 o reivindicación 15, que tiene una viscosidad en el intervalo de 10 a 100 segundos cuando se mide usando un Ford Cup 4 a 20°C.

17.- Un método para imprimir una imagen sobre un sustrato, que comprende aplicar una tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16 al sustrato.

18.- Uso de una tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en un proceso de impresión flexográfica.

19.- Uso de una tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en un proceso de impresión calcográfica.

20.- Un laminado que comprende un sustrato impreso con una tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16.