

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 835**

51 Int. Cl.:
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C08G 18/81 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09725307 .4**
96 Fecha de presentación: **19.03.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2271688**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.01.2011**

54 Título: **Acrilato de poliuretano modificado**

30 Prioridad:
25.03.2008 EP 08102867

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.03.2012

73 Titular/es:
Siegwerk Benelux SA
Industrieweg 5A
2880 Bornem, BE

72 Inventor/es:
EISELE, Gilles;
MARSILLE, Thierry y
CATHERIN, Gilles

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 376 835 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

Acrilato de poliuretano modificado

La presente invención se refiere a una tinta de impresión curable por radiación que presenta propiedades de gelificación, adhesión y humectación de pigmentos mejoradas.

5 En los últimos años, las tintas curables por radiación se han hecho cada vez más populares. Las tintas curables por radiación son tintas que pueden curarse casi instantáneamente cuando se exponen a por ejemplo radiación electromagnética en la región ultravioleta. Alternativamente, el curado de dichas tintas también puede realizarse usando haces de electrones. Es el rápido curado de estas tintas lo que las hace atractivas para diversas aplicaciones.

10 El curado de las tintas curables por radiación se realiza predominantemente por medio de un mecanismo de polimerización por radicales. Por tanto, el material aglutinante de las tintas curables por radiación debe comprender grupos funcionales que pueden experimentar un mecanismo de curado por radicales de este tipo. Normalmente, estos grupos funcionales son restos insaturados tales como dobles enlaces carbono-carbono, lo más comúnmente en forma de restos acrilato. En tintas de curado por UV, tiene que estar presente un fotoiniciador con el fin de
15 provocar la polimerización por radicales. En tintas de curado por haces de electrones, esto no es necesario puesto que los propios electrones actúan como iniciadores de radicales. Por tanto, una tinta curable por radiación típica comprende un material que contiene acrilato como componente de aglutinante y opcionalmente un fotoiniciador.

Los acrilatos de poliuretano (acrilatos de PU) se han descrito como componentes de aglutinantes de tintas de impresión curables por radiación (véanse por ejemplo los documentos WO 2006/085937; EP-0 553 702 A1; US-
20 5.703.141, GB-2.280.905; US-6.465.539). Los acrilatos de PU muestran una mejor adhesión y mayor flexibilidad que por ejemplo los epoxiacrilatos más baratos. Proporcionan un aumento de tenacidad y resistencia química en comparación con otros tipos de acrilatos.

Las tintas de impresión curables por radiación pueden aplicarse mediante una variedad de procesos de impresión. La presente invención se refiere a impresión offset y tipográfica.

25 Las tintas de impresión curables por radiación basadas en resinas de acrilato padecen el problema de una humectación de los pigmentos no particularmente buena: los pigmentos y las resinas de acrilato no forman un buen límite de fases, dando como resultado problemas en la obtención de una impresión completa con buena adhesión así como problemas de estabilidad de la tinta. Pueden producirse desprendimiento de partículas de tinta y perforaciones. Especialmente, la consecuencia es un mal brillo de la impresión.

30 En impresión offset, es necesario usar tintas que tienen una consistencia pastosa. Esto puede lograrse, por ejemplo, mediante una gelificación controlada del vehículo de tinta. Con aglutinantes curables por radiación convencionales, una gelificación controlada no es fácil de lograr.

Por tanto, el problema que subyace a la presente invención era proporcionar una tinta curable por radiación que presenta características de gelificación y humectación de pigmentos mejoradas.

35 Este problema se ha resuelto según la presente invención mediante un aglutinante curable por radiación tal como se define en las reivindicaciones independientes y una tinta de impresión curable por radiación que comprende dicho aglutinante.

Específicamente, la presente invención se refiere a un aglutinante curable por radiación que comprende el producto de reacción de un poliisocianato que tiene 3 restos isocianato funcionales (a continuación en el presente documento
40 también denominado isocianato trifuncional) con un acrilato que tiene grupos reactivos con isocianato y un componente seleccionado del grupo que consiste en un ácido carboxílico C₁₂-C₂₂ que tiene un grupo reactivo con isocianato o un monoalcohol graso C₁₂-C₂₂.

Según la presente invención, la expresión "ácido carboxílico que tiene un grupo reactivo con isocianato" sólo cubre compuestos en los que además del grupo carboxílico sólo está presente un grupo reactivo con isocianato.

45 Tal como ya se describió anteriormente, los acrilatos de poliuretano se conocen bien. Se fabrican convencionalmente haciendo reaccionar un compuesto de acrilato que comprende al menos un grupo funcional reactivo con isocianato y un poliisocianato. Por ejemplo, el compuesto de acrilato puede ser un acrilato hidroxifuncional. La reacción entre el grupo reactivo con isocianato de dicho acrilato, es decir el grupo hidroxilo, y un grupo isocianato del poliisocianato da como resultado la formación de un enlace uretano entre estos restos.

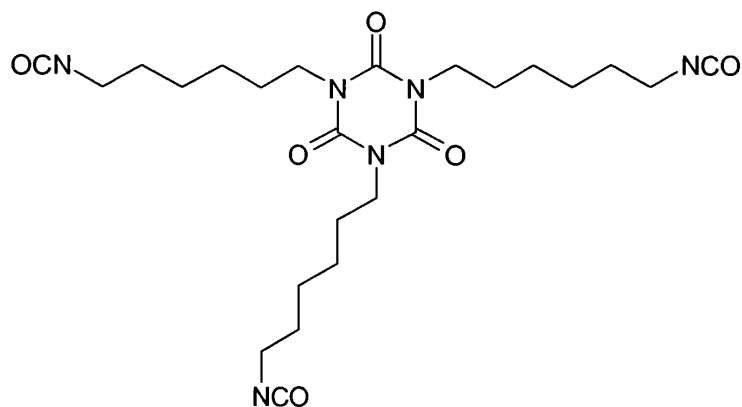
50 Ha sido ahora el sorprendente hallazgo de la presente invención que si no todos los grupos isocianato libres de un

5 poliiisocianato se hacen reaccionar con un acrilato que tiene grupos reactivos con isocianato, sino que si al menos uno de dichos grupos isocianato se hace reaccionar con un componente seleccionado del grupo que consiste en un ácido carboxílico C₁₂-C₂₂ que tiene un grupo reactivo con isocianato o un alcohol graso C₁₂-C₂₂, preferiblemente con un ácido carboxílico hidroxifuncional, entonces se obtiene un producto de poliuretano que como aglutinante proporciona características de gelificación y humectación de pigmentos mejoradas a una tinta de impresión.

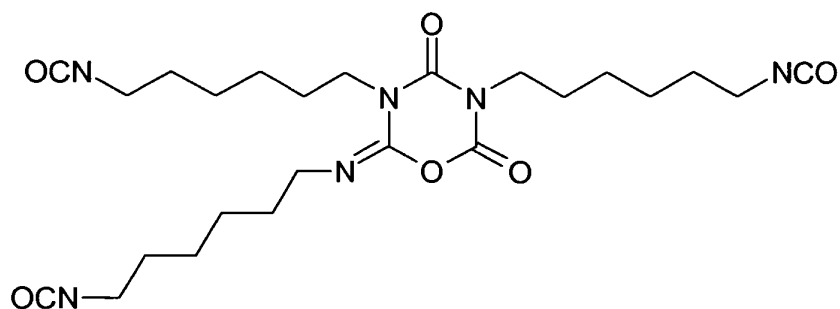
Según la presente invención, el componente de poliiisocianato que va a usarse para la preparación del aglutinante es un isocianato trifuncional, que permite la unión de tres componentes que tienen restos reactivos con isocianato a dicho poliiisocianato.

10 Dicho isocianato trifuncional puede formarse, por ejemplo, a partir de sustancialmente cualquier monómero de diisocianato orgánico. Pueden usarse diisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos y mezclas de tales isocianatos. Se prefieren diisocianatos de fórmula X(NCO)₂, en la que X representa un residuo hidrocarbonado alifático que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, un residuo hidrocarbonado cicloalifático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, un residuo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono o un residuo hidrocarbonado alifático que tiene de 7 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de isocianatos adecuados incluyen diisocianato de xileno, diisocianato de tetrametileno, 1,12-diisocianatododecano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2,3,3-trimetilhexametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexileno, 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano, 4,4'-diisocianato de dicitclohexilo, 1-diisocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona), 1,4-diisocianato de fenileno, 2,6-diisocianato de tolileno, 2,4-diisocianato de tolileno, 1,5-diisocianato de naftileno, 2,4'- o 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 4,4'-diisocianato de difenildimetilmetano, m- o p-xililendiisocianato de α,α,α',α'-tetrametilo, así como mezclas de los mismos. Diisocianato de hexametileno, 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano y diisocianato de isoforona y las mezclas de los mismos son los isocianatos preferidos. Aductos de poliiisocianato que contienen grupos isocianurato, iminoxadiazindiona, uretano, biuret, alofanato, uretidiona y/o carbodiimida también son útiles como componente precursor.

25 A partir de estos precursores de monómero, pueden obtenerse los isocianatos trifuncionales deseados mediante una reacción de trimerización con la formación de por ejemplo un resto isocianurato o iminoxadiazina, prefiriéndose isocianuratos. Se prefiere particularmente el isocianurato de diisocianato de hexametileno, que puede prepararse según la patente estadounidense n.º 4.324.879:



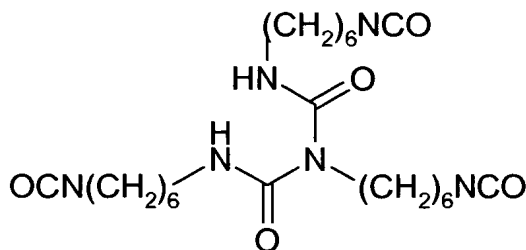
30 Pueden prepararse iminoxadiazindionas según el procedimiento descrito en el documento US-5.914.383. Como ejemplo de una iminoxadiazindiona, puede mostrarse el trímero respectivo obtenido a partir de diisocianato de hexametileno:



También son adecuados triisocianatos monoméricos tales como diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octametileno y 4,4',4''-triisocianato de trifenilmetano.

Según la presente invención, compuestos de isocianato trifuncional preferidos son los siguientes materiales disponibles comercialmente: Tolonate HDT-LV, Tolonate HDT-LV2, Tolonate HDB-LV (todos de Rhodia), Desmodur XP 2410, Desmodur N3600 o Desmodur N3200 (todos de Bayer).

Además, pueden usarse el biuret de HDI ($\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NCO})_2$)

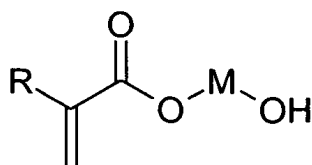


5

o el biuret de IPDI.

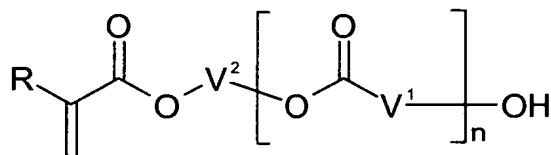
El isocianato trifuncional se hace reaccionar con un compuesto de acrilato que comprende grupos funcionales reactivos con isocianato, con el fin de obtener un compuesto de acrilato de poliuretano. Según la presente invención, pueden usarse los compuestos de metacrilato respectivos, aunque estos se prefieren menos.

- 10 Según la presente invención, pueden usarse preferiblemente compuestos de acrilato hidroxifuncionales en los que el grupo hidroxilo está presente en la parte alcohólica del acrilato. Tales ésteres están disponibles comercialmente y/o pueden sintetizarse fácilmente, por ejemplo a partir de ácido acrílico y un epóxido hidroxifuncional o diol respectivo. Los ésteres disponibles comercialmente incluyen los acrilatos de hidroxialquilo o metacrilatos de hidroxialquilo en los que el grupo alquilo contiene de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono. Los acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo tienen la siguiente fórmula:



- 20 en la que R es hidrógeno o metilo y M es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos de acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo adecuados incluyen acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxibutilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 3-hidroxipentilo, acrilato de 6-hidroxinonilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo, metacrilato de 2-hidroxipentilo, metacrilato de 5-hidroxipentilo, metacrilato de 7-hidroxioheptilo y metacrilato de 5-hidroxidecilo.

- 25 Según la presente invención, acrilatos hidroxifuncionales particularmente preferidos son los productos de reacción de un acrilato hidroxifuncional tal como se describió anteriormente con una lactona. Esto da como resultado aductos de acrilato-lactona de la siguiente fórmula



- 30 en la que R es tal como se describió anteriormente, V1 puede ser un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene de 3 a 8 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, y V2 es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono. Aductos preferidos se derivan de ε-caprolactonas. n puede ser un número entero desde 1 hasta 5.

- 35 Esos aductos de acrilato-lactona están disponibles comercialmente o pueden sintetizarse fácilmente mediante métodos conocidos generales. Por ejemplo, tales aductos pueden prepararse haciendo reaccionar una lactona con un acrilato de hidroxialquilo en presencia de un catalizador, por ejemplo un compuesto organometálico tal como cloruro estánnico, a aproximadamente 100°C. La reacción se lleva a cabo generalmente en presencia de oxígeno y

un inhibidor adecuado para inhibir la polimerización del acrilato de hidroxialquilo. Un inhibidor adecuado es el monometil éter de hidroquinona.

5 Según la presente invención, compuestos de acrilato hidroxifuncionales preferidos son los siguientes materiales disponibles comercialmente: Bisomer Pemcure 12A (un acrilato de hidroxietilo modificado con caprolactona de Cognis), Sartomer SR 495B (un acrilato de caprolactona de Cray-Valley/Total), Tone M100 (hidroxiacrilato modificado con un dímero de caprolactona de Dow) o Bisomer PPA6 (ácido acrílico modificado con un hexámero de metiloxirano de Cognis).

10 La formación de un compuesto de acrilato de uretano a partir de estos materiales de partida anteriores puede llevarse a cabo mediante reacciones generalmente conocidas por el experto. Habitualmente, los materiales de partida se añaden juntos a un matraz de reacción, se añade un catalizador tal como dilaurato de dibutilestaño, carboxilato de bismuto o un quelato de zirconio y se calienta la mezcla de reacción hasta aproximadamente de 45 a 85°C, preferiblemente de 65 a 75°C, durante un tiempo suficiente para que tenga lugar la reacción, por ejemplo desde 15 minutos hasta 3 horas. Dependiendo de los materiales de partida, la reacción exotérmica que se produce en la mezcla es tan pronunciada que la temperatura debe mantenerse por debajo de un cierto límite, por ejemplo por 15 debajo de 70°C. También preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en presencia de oxígeno (por ejemplo aire) de modo que se impide una reacción de polimerización que implica los restos acrilatos. Según una realización preferida, se usa un flujo de aire de aproximadamente 150 ml/min. Pueden encontrarse detalles referentes a esta reacción en por ejemplo los documentos WO 2006/085937, US-5.703.141, GB-2.280.905 o US-6.465.539, incorporándose el contenido respectivo de los mismos en el presente documento como referencia.

20 Según la presente invención, es importante que no todos los grupos isocianato libres reaccionen con el acrilato reactivo con isocianato. Por tanto, la razón estequiométrica entre el isocianato trifuncional y el acrilato reactivo con isocianato se elige de manera que como máximo 2 de los 3 grupos isocianato libres se convierten en restos uretano. Aunque se prefiere que 2 grupos isocianato libres reaccionen en esta etapa del procedimiento, para ciertos fines puede ser ventajoso seleccionar una estequiometría que dé como resultado la conversión de sólo un grupo isocianato en esta etapa del procedimiento.

El compuesto de acrilato de uretano se hace reaccionar entonces con un componente de compuesto seleccionado del grupo que consiste en un ácido carboxílico C₁₂-C₂₂ que tiene un grupo reactivo con isocianato o un monoalcohol graso C₁₂-C₂₂. Preferiblemente, es un compuesto que comprende al menos un grupo ácido y un grupo reactivo con isocianato. En dicha etapa del procedimiento, los grupos isocianato libres restantes se convierten en restos uretano.

30 El grupo reactivo con isocianato es preferiblemente un grupo amino o hidroxilo o un grupo epoxi, lo más preferiblemente un grupo hidroxilo. Ejemplos ilustrativos de los compuestos hidroxifuncionales que comprenden un único grupo ácido son monómeros tales como ácido 12-hidroxisteárico, ácido hidroximiriístico, ácido hidroxipalmitico, etc.. También pueden usarse compuestos C₁₂-₂₂ insaturados tales como ácido hidroxirricínico. Tales compuestos están disponibles comercialmente o pueden sintetizarse fácilmente mediante métodos convencionales.

35 Alternativamente, el compuesto de acrilato de uretano también puede hacerse reaccionar con un alcohol graso C₁₂-C₂₂ tal como alcohol estearílico. Según la presente invención, se entiende que un alcohol graso es un alcohol que puede obtenerse a partir de un ácido graso mediante reducción del grupo carboxílico del ácido graso a un grupo hidroxilo. Por tanto, según la presente invención sólo los monoalcoholes están comprendidos por la expresión alcohol graso. No están cubiertos polioles tales como dioles. Esto es importante para el control de la viscosidad, puesto que el uso de compuestos polifuncionales conllevaría el riesgo de una extensión de la cadena no deseada y por tanto un aumento no deseado del peso molecular del producto. El alcohol graso que va a usarse en la presente invención es un alcohol primario saturado o insaturado lineal que tiene de 12 a 22 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono.

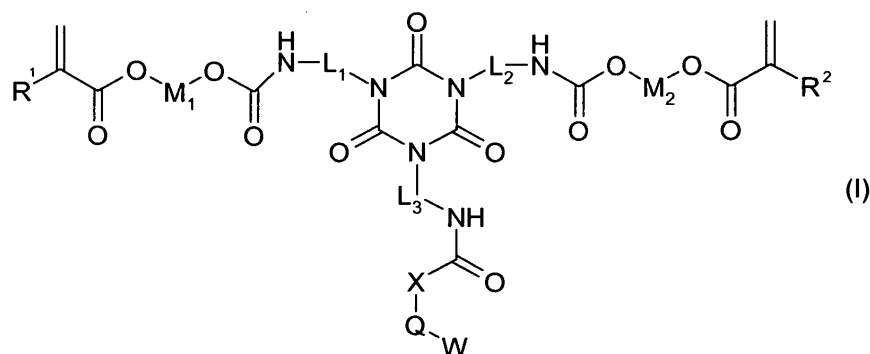
45 Todas las condiciones en las que se lleva a cabo esta etapa del procedimiento son bien conocidas por el experto. Estas condiciones se parecen más o menos a las condiciones de la primera etapa del procedimiento anterior. Por tanto, el compuesto de acrilato de uretano obtenido en la primera etapa se mezcla con el compuesto carboxílico reactivo con isocianato o el alcohol graso con calentamiento a aproximadamente de 40 a 90°C durante aproximadamente de 15 minutos a 3 h en presencia de un catalizador tal como dilaurato de dibutilestaño o un quelato de zirconio, y preferiblemente también en presencia de oxígeno.

50 La razón estequiométrica del acrilato de uretano obtenido en la primera etapa y el compuesto carboxílico reactivo con isocianato o el alcohol graso se elige de manera que todos los grupos isocianato libres restantes reaccionan en esta etapa. Va a obtenerse una conversión completa de todos los grupos isocianato libres, aunque el experto conoce bien que habitualmente todavía puede estar presente una muy ligera cantidad de grupos isocianato libres al final de la reacción. Según la presente invención, se considera que se produce una conversión completa de todos los grupos isocianato libres si el producto final no presenta más del 0,2% de grupos NCO libres restantes.

Además, según la presente invención se prefiere elegir una razón estequiométrica de los materiales de partida tal que el producto de reacción final presenta un índice de acidez de entre 10 y 50 mg/KOH, preferiblemente de 10 a 30 mg/KOH y lo más preferiblemente de 15 a 25 mg/KOH.

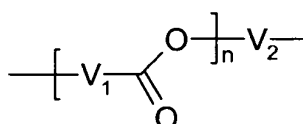
- 5 Según la presente invención, se prefiere llevar a cabo las dos etapas de reacción descritas anteriormente en una reacción en un solo recipiente. Esto significa, tal como se conoce bien, que ambas etapas de reacción se llevan a cabo en el mismo recipiente de reacción sin ninguna etapa de separación o purificación intermedia.

Según una realización preferida de la presente invención, el producto de reacción así obtenido tiene la fórmula (I)



en la que

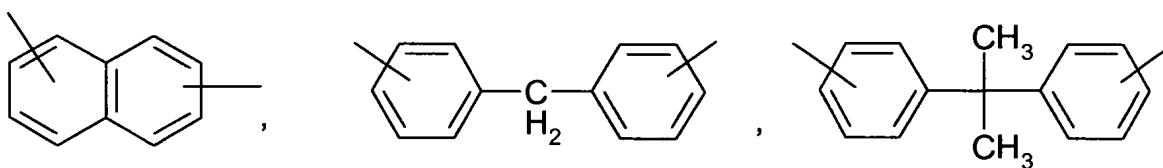
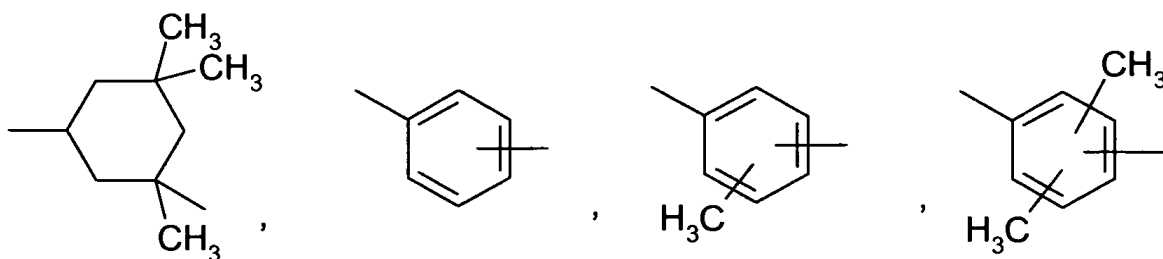
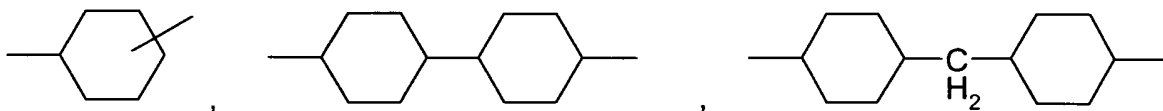
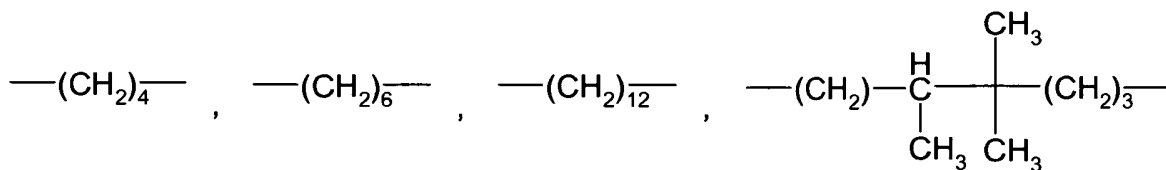
- 10 L_1 , L_2 y L_3 son iguales o diferentes e indican un residuo hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, un residuo hidrocarbonado cicloalifático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, un residuo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono o un residuo hidrocarbonado aralifático ramificado o de cadena lineal que tiene de 7 a 20 átomos de carbono;
- R^1 y R^2 son iguales o diferentes e indican H o CH_3 ;
- 15 M_1 y M_2 son iguales o diferentes e indican un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, o un resto



en el que

- 20 V_1 es un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene de 3 a 8 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono,
- V_2 es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono, y
- n es un número entero desde 1 hasta 5
- X es N u O
- 25 Q un residuo hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que tiene de 12 a 22 átomos de carbono, un residuo hidrocarbonado cicloalifático que tiene de 12 a 15 átomos de carbono, un residuo hidrocarbonado aromático que tiene de 12 a 15 átomos de carbono o un residuo hidrocarbonado aralifático ramificado o de cadena lineal que tiene de 12 a 22 átomos de carbono; y
- W es COOH o H.
- 30 Según una realización incluso más preferida de la presente invención, el producto de reacción así obtenido tiene la fórmula (I) anterior, en la que

L1, L2, y L3 son iguales o diferentes e indican



5

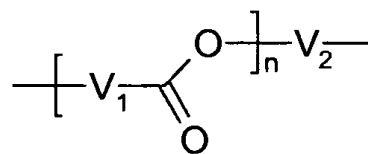
R¹ y R² son iguales o diferentes e indican H o CH₃;

M1 y M2 son iguales o diferentes e indican -(CH₂)_n o -(CH₂)_o-9-(CH₂)_p-CH₃

en el que n es un número entero desde 2 hasta 10,

o y p son independientemente un número entero desde 0 hasta 9, en el que o+p≤9

10 o un resto



en el que

V1 es un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene de 3 a 6 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono,

15 V2 es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, y

n es un número entero desde 1 hasta 3

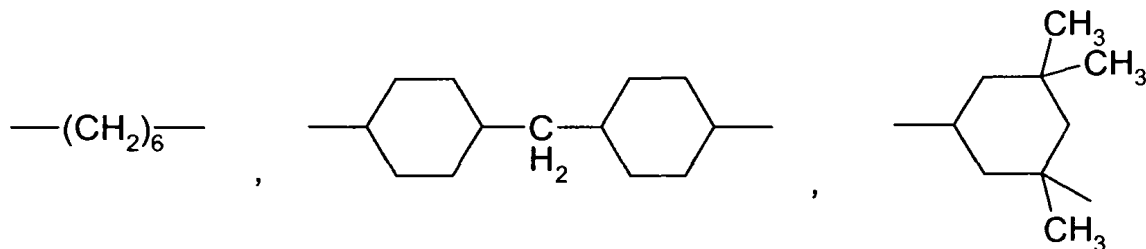
X es N u O

Q es un residuo hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que tiene de 12 a 22 átomos de carbono; y

W es COOH o H.

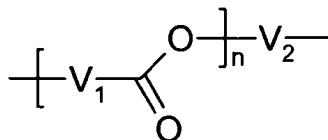
Según una realización incluso más preferida de la presente invención, el producto de reacción así obtenido tiene la fórmula (I) anterior, en la que

L1, L2 y L3 son iguales o diferentes e indican



R¹ y R² son iguales o diferentes e indican H;

M1 y M2 son iguales e indican un resto



en el que

10 V1 es un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene de 3 a 6 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono,

V2 es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, y

n es un número entero desde 1 hasta 3

X es O

15 Q es un residuo hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que tiene de 12 a 22 átomos de carbono; y

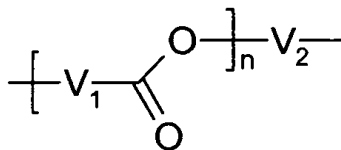
W es COOH o H.

Según una realización especialmente preferida de la presente invención, el producto de reacción así obtenido tiene la fórmula (I) anterior, en la que

L1, L2 y L3 son iguales e indican hexametileno;

20 R1 y R2 son iguales e indican H

M1 y M2 son iguales e indican un resto



en el que

V1 es $(\text{CH}_2)_5$;

V2 es CH₂CH₂, y

n es 1;

X es O

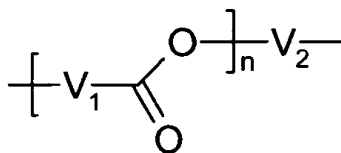
Q-W es CH₃-(CH₂)₆-CH-(CH₂)₉-COOH.

- 5 Según otra realización especialmente preferida de la presente invención, el producto de reacción así obtenido tiene la fórmula (I) anterior, en la que

L1, L2 y L3 son iguales e indican hexametileno;

R1 y R2 son iguales e indican H

M1 y M2 son iguales e indican un resto



10

en el que

V1 es (CH₂)₅;

V2 es CH₂CH₂, y

n es 1;

- 15 X es O

Q-W es -(CH₂)₁₇-CH₂-H.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un aglutinante curable por radiación tal como se describió anteriormente, que comprende las etapas de

- 20 a) hacer reaccionar un poliisocianato que tiene 3 restos isocianato libres con un acrilato que tiene grupos reactivos con isocianato en una razón estequiométrica tal que como máximo reaccionan 2 de los 3 grupos isocianato libres de dicho poliisocianato; y

b) hacer reaccionar el producto obtenido en la etapa a) con un componente seleccionado del grupo que consiste en un ácido carboxílico C₁₂-C₂₂ que tiene un grupo reactivo con isocianato o un alcohol graso C₁₂-C₂₂, de modo que no quedan restos isocianato libres.

- 25 Según una realización preferida, en la etapa a) de dicho procedimiento la razón de dicho poliisocianato con respecto a dicho acrilato se elige de manera que reaccionan 2 de los 3 grupos isocianato libres de dicho poliisocianato.

Según una realización incluso más preferida de la presente invención, las etapas a) y b) se llevan a cabo en una reacción en un solo recipiente.

- 30 Según la realización más preferida de la presente invención, la razón estequiométrica de dicho poliisocianato, dicho acrilato y dicho ácido carboxílico se elige de manera que el producto de reacción final presenta un índice de acidez de entre 10 y 50 mg/KOH, preferiblemente de 10 a 30 mg/KOH y lo más preferiblemente de 15 a 25 mg/KOH.

El producto final tiene una viscosidad de 90 a 850 Poise a 25°C.

- 35 El producto de reacción anterior de un poliisocianato, acrilato isocianato-funcional y ácido carboxílico isocianato-funcional o alcohol graso es un aglutinante curable por radiación adecuado para tintas de impresión curables por radiación. En la actualidad, las tintas curables por radiación predominantes son tintas curables por UV. Sin embargo,

los haces de electrones como fuente de radiación están desempeñando un papel creciente en la tecnología de impresión actual. Por otro lado, hay costes comparablemente altos para el equipo necesario para el curado por haces de electrones, así como debido a problemas de seguridad provocados por la energía relativamente alta de los electrones. Por otro lado, el curado por haces de electrones proporciona un curado completo y muy profundo de una tinta de impresión y es por tanto el método de elección para ciertos procesos de impresión específicos.

Las tintas curables por UV y las tintas curables por haces de electrones se parecen estrechamente entre sí con respecto a su composición. La principal diferencia es que en las tintas curables por haces de electrones no tiene que estar presente un fotoiniciador. Esto conduce a una reducción de los problemas de olor.

Por tanto, las tintas curables por radiación de la presente invención comprenden al menos un pigmento, un vehículo de tinta (aglutinante), al menos un disolvente y opcionalmente aditivos. En el caso de tintas curables por UV, tal como ya se mencionó, uno de los aditivos tiene que ser un fotoiniciador.

Las tintas de impresión de la presente invención se caracterizan porque comprenden como componente de aglutinante el producto de reacción anteriormente descrito de un poliisocianato, acrilato isocianato-funcional y ácido carboxílico isocianato-funcional o alcohol graso que es un aglutinante curable por radiación adecuado. Según la presente invención, la tinta de impresión comprende del 20 al 80% en peso, preferiblemente del 20 al 60% en peso de la tinta total de dicho componente de aglutinante.

Se usan disolventes en tintas de impresión para ajustar la viscosidad de la tinta a la técnica de impresión respectiva que va a llevarse a cabo, para disolver ciertos componentes de la tinta, así como para la humectación de los pigmentos. En tintas curables por radiación, el disolvente es predominantemente un diluyente reactivo que toma parte en la reacción de polimerización iniciada por radiación del aglutinante y se incorpora en la matriz de polímero resultante de la capa de tinta impresa. Preferiblemente, los diluyentes reactivos usados en las tintas de la presente invención son oligómeros o monómeros de acrilato, preferiblemente monómeros, que se copolimerizan con el componente de aglutinante durante la impresión de la capa de tinta impresa. Tales compuestos de acrilato los conoce bien el experto. Como ejemplos, pueden mencionarse los siguientes compuestos: monómeros monofuncionales tales como acrilato de isodecilo (IDA) o acrilato de fenoxietilo (PEEA); acrilatos difuncionales tales como 1,4-diacrilato de butanodiol (BDDA), 1,6-diacrilato de hexanodiol (HDDA), diacrilato de dietilenglicol (DEGDA), diacrilato de polietilenglicol (PEGDA) o diacrilato de bisfenol A (ABPE2); acrilatos trifuncionales tales como triacrilato de pentaeritritol (PETA), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) o derivados de los mismos; o acrilatos polifuncionales tales como hexaacrilato de dipentaeritritol (DPHA) o tetraacrilato de pentaeritritol propoxilado (PPTTA). Según la presente invención, la tinta de impresión comprende del 10 al 80% en peso, preferiblemente del 20 al 60% en peso de la tinta total de dicho(s) diluyente(s) reactivo(s).

En lo que respecta al componente de pigmento, también pueden usarse pigmentos convencionales usados en tintas de impresión curables por radiación en las tintas de la presente invención. Ejemplos de pigmentos adecuados son azul de ftalocianina (CI pigmento azul 15:3), pigmento rojo 146, pigmento rojo 122, CI pigmento rojo 57.1, negro de carbono (CI pigmento negro 7) o CI pigmento blanco 8. Según la presente invención, la tinta de impresión comprende del 10 al 50% en peso, preferiblemente del 10 al 30% en peso de la tinta total de dicho al menos un pigmento.

El experto conoce bien fotoiniciadores que pueden iniciar la reacción de polimerización provocada por el curado por UV. Por ejemplo, pueden mencionarse benzofenona y derivados de la misma, acetofenona y derivados de la misma, benzoina y derivados de la misma, o tioantonas y derivados de la misma como fotoiniciadores útiles para los fines de la presente invención. Fotoiniciadores disponibles comercialmente útiles para la presente invención son, por ejemplo, Irgacure 819 o fotoiniciadores poliméricos tales como ITX polimérico o EDB polimérico. Según la presente invención, la tinta de impresión curable por UV comprende del 0,1 al 20% en peso, preferiblemente del 1 al 10% en peso de la tinta total de dicho fotoiniciador. Tal como se mencionó anteriormente, las tintas de curado por haces de electrones no requieren la presencia de un fotoiniciador.

Pueden estar presentes opcionalmente fotosinérgicos tales como derivados de amina en las tintas de curado por UV de la presente invención.

Aditivos adecuados para las tintas de impresión de la presente invención implican aditivos comúnmente conocidos de tintas curables por radiación, tales como ceras, estabilizantes, cargas, etc. Estos los conoce bien el experto y no es necesario comentarlos en detalle adicional en el presente documento.

Las diversas técnicas de impresión son por supuesto bien conocidas y no es necesario comentarlas en el presente documento. La presente invención es sobre impresión offset o tipográfica. También el equipo para el posterior curado por radiación de electrones o UV se conoce bien y no se describe en detalle en el presente documento.

La presente invención se explicará ahora en más detalle con referencia a ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1:

5 Se cargó un matraz de cinco bocas equipado con dos embudos de adición, un medio de introducción de gas, un agitador y un termómetro con una mezcla de 35,30% en peso de Tolonate HDT-LV 2 (un trímero de isocianurato de HDI) y un estabilizante (Floristic UV-1, de Kormaed), a una velocidad de agitación de 60 rpm y un flujo de aire de 0,009 m³/h. Se aumentó la temperatura hasta 45°C, y entonces se añadieron el 55,80% en peso de Pemcure 12-A (un acrilato de hidroxietilo modificado con caprolactona) y un catalizador. Entonces se aumentó adicionalmente la temperatura hasta 75°C. Se hizo reaccionar adicionalmente el producto intermedio obtenido con el 8,90% en peso de ácido 12-hidroxiesteárico a lo largo de 3 a 6 horas produciendo un acrilato de poliuretano modificado con ácido hidroxiesteárico. Dicho aglutinante tenía un índice de acidez de 15,4 mg KOH/g.

10 Se usó el acrilato de poliuretano modificado con ácido hidroxiesteárico como aglutinante en una cantidad del 33,00% en peso en una composición de tinta. Dicha composición de tinta comprendía adicionalmente el 31,00% en peso de epoxiacrilato, el 18,00% en peso de un pigmento azul, así como aditivos tales como estabilizante, monómero o carga. Dicha composición de tinta tenía una viscosidad de 190 Poises/25°C.

Ejemplo 2:

15 Se cargó un matraz de cinco bocas equipado con dos embudos de adición, un medio de introducción de gas, un agitador y un termómetro con una mezcla del 35,50% en peso de Tolonate HDT-LV 2 (un trímero de isocianurato de HDI) y un estabilizante (Florstab UV-1, de Kromaken), a una velocidad de agitación de 60 rpm y un flujo de aire de 0,009 m³/h. Se aumentó la temperatura hasta 45°C, y entonces se añadieron el 55,20% en peso de Pemcure 12-A (un acrilato de hidroxietilo modificado con caprolactona) y un catalizador. Entonces se aumentó adicionalmente la temperatura hasta 75°C. Se hizo reaccionar adicionalmente el producto intermedio obtenido con el 9,30% en peso de alcohol estearílico (Kalcot 8098 de Kao Chemicals) produciendo un acrilato de poliuretano modificado con alcohol estearílico.

20 Se usó el acrilato de poliuretano modificado con alcohol estearílico como aglutinante en una cantidad del 33,00% en peso en una composición de tinta. Dicha composición de tinta comprendía adicionalmente el 30,00% en peso de epoxiacrilato, el 18,00% en peso de un pigmento azul, así como aditivos tales como estabilizante, monómero (tetraacrilato de pentaeritritol alcoxilado (PPTTA), de Cognis) o carga. Dicha composición de tinta tenía una viscosidad de 200 Poises/25°C.

Resultados

30 Se realizaron mediciones del brillo según métodos convencionales con un medidor de brillo (Byk Gardner micro-tri-gloss) a un ángulo de 60°.

Se comparó el brillo de una impresión obtenida con la composición de tinta del ejemplo 1 ó 2 con el brillo de una impresión obtenida con composiciones de tinta que comprenden acrilatos de poliuretano convencionales (no modificados) (Genomer 4312 de Rahn (ejemplo comparativo 1); y Pro20069 de Cray-Valley (ejemplo comparativo 2)). Los resultados fueron los siguientes:

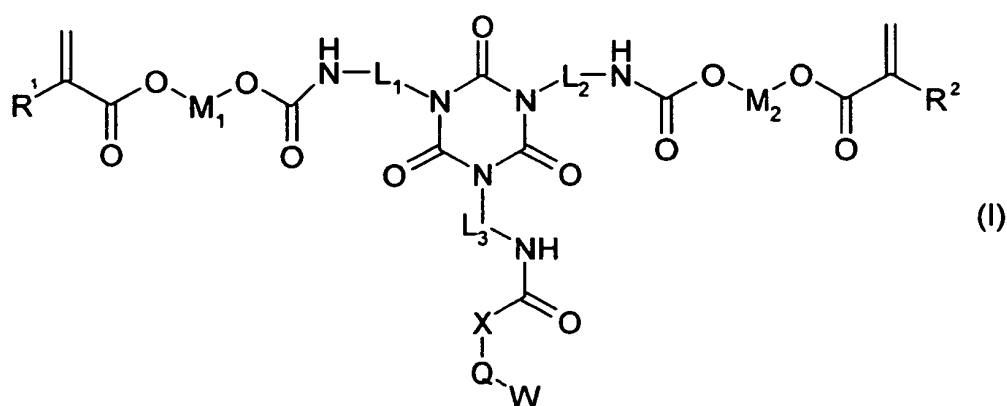
Composición de tinta	Brillo (%)
Ejemplo 1	27,40
Ejemplo 2	26,10
Ejemplo comparativo 1	20,40
Ejemplo comparativo 2	23,70

35

Puede observarse que las composiciones de tinta que comprenden los acrilatos de poliuretano modificados según la presente invención muestran propiedades de brillo mejoradas.

REIVINDICACIONES

1. Aglutinante curable por radiación, que comprende el producto de reacción de un poliisocianato que tiene 3 restos isocianato libres con un acrilato que tiene grupos reactivos con isocianato y un componente seleccionado del grupo que consiste en un ácido carboxílico C₁₂-C₂₂ que tiene un grupo reactivo con isocianato o un monoalcohol graso C₁₂-C₂₂ primario saturado o insaturado lineal.
2. Aglutinante según la reivindicación 1, en el que dicho poliisocianato es un isocianurato.
3. Aglutinante según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho acrilato es un acrilato hidroxi-funcional.
4. Aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho ácido carboxílico es un ácido carboxílico hidroxi-funcional.
5. Aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho producto de reacción tiene la fórmula (I)

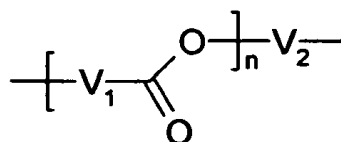


en la que

- L₁, L₂ y L₃ son iguales o diferentes e indican un residuo hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, un residuo hidrocarbonado cicloalifático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, un residuo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono o un residuo hidrocarbonado aralifático ramificado o de cadena lineal que tiene de 7 a 20 átomos de carbono;

R¹ y R² son iguales o diferentes e indican H o CH₃;

M₁ y M₂ son iguales o diferentes e indican un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, o un resto



en el que

V₁ es un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene de 3 a 8 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono,

- V₂ es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono, y n es un número entero desde 1 hasta 5

X es N u O

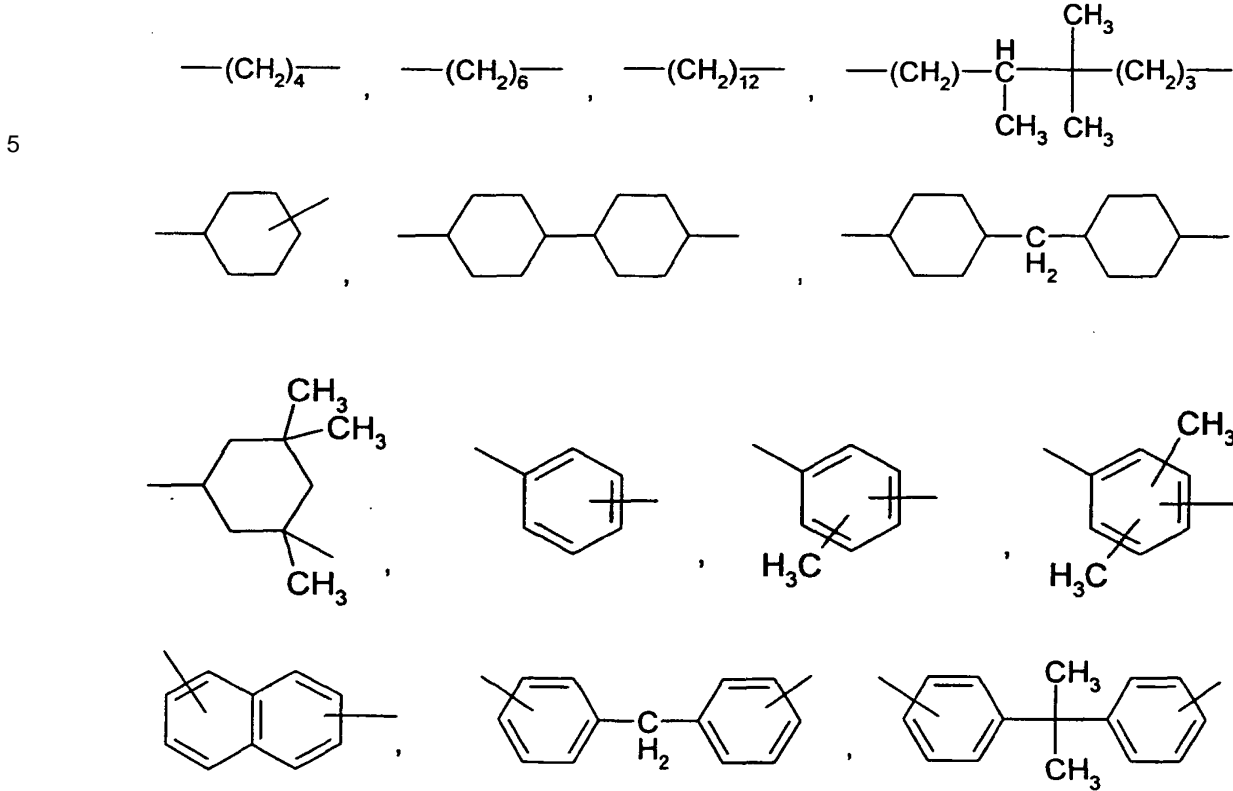
Q un residuo hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que tiene de 12 a 22 átomos de carbono, un residuo hidrocarbonado cicloalifático que tiene de 12 a 15 átomos de carbono, un residuo hidrocarbonado aromático que tiene de 12 a 15 átomos de carbono o un residuo hidrocarbonado aralifático ramificado o de cadena lineal que tiene

de 12 a 22 átomos de carbono; y

W es COOH o H.

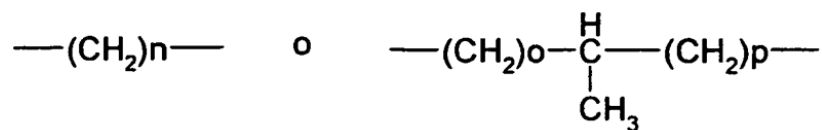
6. Aglutinante según la reivindicación 5, en el que

L1, L2 y L3 son iguales o diferentes e indican



R¹ y R² son iguales o diferentes e indican H o CH₃;

10 M1 y M2 son iguales o diferentes e indican

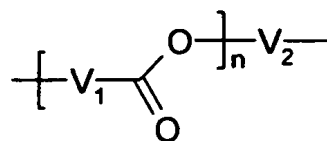


en el que

n es un número entero desde 2 hasta 10,

o y p son independientemente un número entero desde 0 hasta 9, en el que o+p<9

15 o un resto



en el que

V1 es un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene de 3 a 6 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono,

V2 es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, y

n es un número entero desde 1 hasta 3

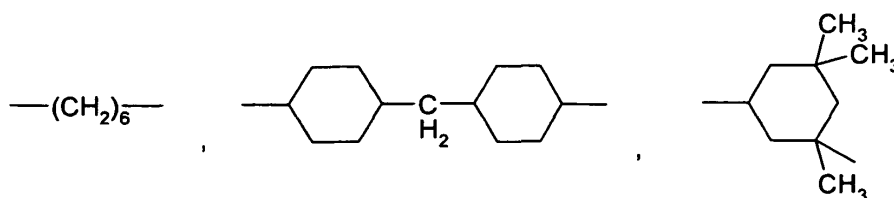
5 X es N u O

Q es un residuo hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que tiene de 12 a 22 átomos de carbono; y

W es COOH o H.

7. Aglutinante según la reivindicación 5, en el que

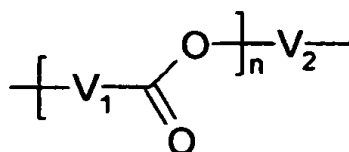
L1, L2, y L3 son iguales o diferentes e indican



10

R¹ y R² son iguales o diferentes e indican H;

M1 y M2 son iguales e indican un resto



donde

15 en el que

V1 es un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene de 3 a 6 átomos de carbono que puede estar sustituido con uno o más grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono,

V2 es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, y

n es un número entero desde 1 hasta 3

20 X es N u O

Q es un residuo hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que tiene de 12 a 22 átomos de carbono; y

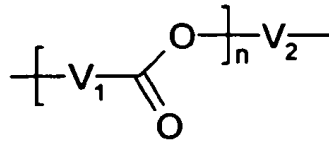
W es COOH o H.

8. Aglutinante según la reivindicación 5, en el que

L1, L2 y L3 son iguales e indican hexametileno;

25 R1 y R2 son iguales e indican H

M1 y M2 son iguales e indican un resto



en el que

V1 es ((CH₂)₅;

V2 es CH₂CH₂, y n es 1; y

5 X es N u O

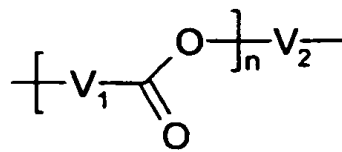
Q-W es CH₃-(CH₂)₆-CH-(CH₂)₉-COOH.

9. Aglutinante según la reivindicación 5, en el que

L1, L2 y L3 son iguales e indican hexametileno;

R1 y R2 son iguales e indican H

10 M1 y M2 son iguales e indican un resto



en el que

V1 es (CH₂)₅;

V2 es CH₂CH₂, y n es 1;

15 X es N u O

Q-W es -(CH₂)₁₇-CH₂-H-

10. Aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho producto de reacción presenta un índice de acidez de entre 10 y 50 mg/KOH, preferiblemente de 10 a 30 mg/KOH y lo más preferiblemente de 15 a 25 mg/KOH.

20 11. Tinta de impresión curable por radiación, que comprende un aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, al menos un diluyente, al menos un pigmento y opcionalmente aditivos.

12. Tinta de impresión según la reivindicación 11, que comprende además un fotoiniciador.

13. Procedimiento de preparación de un aglutinante curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las etapas de

25 a) hacer reaccionar un poliisocianato que tiene 3 restos isocianato libres con un acrilato que tiene grupos reactivos con isocianato en una razón estequiométrica tal que como máximo reaccionan 2 de los 3 grupos isocianato libres de dicho poliisocianato; y

b) hacer reaccionar el producto obtenido en la etapa a) con un componente seleccionado del grupo que consiste en un ácido carboxílico C₁₂-C₂₂ que tiene un grupo reactivo con isocianato o un monoalcohol graso C₁₂-C₂₂ primario saturado o insaturado lineal, de modo que no quedan restos isocianato libres.

30 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que en la etapa a) la razón de dicho poliisocianato con respecto a dicho acrilato se elige de manera que reaccionan 2 de los 3 grupos isocianato libres de dicho poliisocianato.

15. Procedimiento según la reivindicación 13 ó 14, en el que las etapas a) y b) se llevan a cabo en una reacción en un solo recipiente.

5 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 15, en el que la razón estequiométrica de dicho poliisocianato, dicho acrilato y dicho ácido carboxílico o alcohol graso se elige de manera que el producto de reacción final presenta un índice de acidez de entre 10 y 50 mg/KOH, preferiblemente de 10 a 30 mg/KOH y lo más preferiblemente de 15 a 25 mg/KOH.

17. Uso de un aglutinante curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o de una tinta de impresión curable por radiación según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12 en impresión offset o impresión tipográfica.