

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 758**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/66** (2006.01)

**C08G 18/67** (2006.01)

**C08G 18/78** (2006.01)

**C09D 175/16** (2006.01)

**C09D 11/10** (2006.01)

**C09D 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2009 E 09781306 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2012 EP 2313451**

54 Título: **Uso de dispersiones acuosas de poliuretano en tintas de impresión y proceso de impresión correspondiente**

30 Prioridad:

**12.08.2008 EP 08162200**

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

**14.02.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Ludwigshafen  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**TÜRK, HOLGER;  
SCHWALM, REINHOLD;  
DU FRESNE VON HOHENESCHE, CEDRIC y  
BEK, MARTIN KAARUP**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 395 758 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**

Uso de dispersiones acuosas de poliuretano en tintas de impresión y proceso de impresión correspondiente

5 La presente invención se refiere al uso de dispersiones acuosas que contienen un pigmento (B) envuelto al menos parcialmente con un poliuretano (A) y contienen además al menos un inhibidor de polimerización (C) donde el poliuretano (A) puede obtenerse mediante reacción de

(a) 15 a 70 % en peso de di- o polisocianato, el cual contiene en promedio 1 a 10 grupos de alofanato y en promedio 1 a 10 enlaces dobles C-C por molécula, y opcionalmente

(b) 0 a 60 % en peso de otro di- o polisocianato, con

(c) 5 a 50 % en peso de compuestos con al menos dos grupos capaces de reaccionar con isocianato,

10 en cuyo caso, en las tintas de impresión los datos en % en peso se refieren a todo el poliuretano (A), con la condición de que la suma sea de 100 % en peso.

De la solicitud internacional WO 2008/098972 se conocen productos de este tipo así como su uso para aplicaciones de chorro de tinta.

15 Con frecuencia se plantea el problema de dispersar pigmentos en medio líquido y principalmente acuoso, con el fin de procesarse para producir, por ejemplo, líquidos de grabación y principalmente tintas líquidas o tintas de impresión. Las tintas de impresión deben ser estables durante el almacenamiento y evidenciar una dispersión homogénea de los pigmentos en la tinta. Además, las impresiones obtenidas tienen que satisfacer los requisitos de color, es decir que tienen que mostrar alto brillo y profundidad de color y presentar buena resistencia, por ejemplo resistencia al frote, resistencia a la luz, resistencia al agua y resistencia al frote en estado mojado, opcionalmente  
20 después de un tratamiento posterior como, por ejemplo, fijación y debe mostrar buen comportamiento de secado.

Con el fin de garantizar buena resistencia como, por ejemplo, resistencia al frote (resistencia al frote en estado mojado y estado seco) de sustratos impresos, las impresiones pueden fijarse mediante el llamado curado por radiación. Para esto pueden emplearse las tintas llamadas curables por radiación (véase, por ejemplo, US 5,623,001 y EP 0 993 495). Las tintas por inyección a chorro que son curables por radiación contienen usualmente un material  
25 que puede curar (o endurecerse) sometiéndolo a radiación actínica. Además, a las tintas por inyección a chorro (ink-jet) que son curables por radiación puede adicionarse un fotoiniciador.

En WO 2006/089933 se divulgan dispersiones acuosas que contienen poliuretanos curables por radiación y que contienen grupos alofanato, así como el uso de las dispersiones concernidas en tintas ink-jet. Si se imprime con las tintas ink-jet divulgadas, después de la acción de la radiación actínica, se obtienen sustratos impresos con buena  
30 resistencia. En muchos casos, sin embargo, no es nada deseable que el curado de las impresiones esté a cargo de la radiación actínica. Un curado homogéneo de las impresiones en sustratos no planos requiere una geometría optimizada de las ondas de radiación la cual no siempre puede garantizarse. Un curado térmico de las tintas divulgadas en WO 20061089933 es posible, sin embargo, en tales casos en los que las tintas concernidas se producen sin estabilizador (captoreadores de radicales, inhibidores de polimerización). Las tintas de este tipo, por lo  
35 contrario, presentan en algunos casos una capacidad de almacenamiento restringida.

El problema consistía en proporcionar tintas de impresión para procesos de impresión las cuales pudieran curar particularmente bien por acción de radiación actínica y/o térmicamente y presentaran simultáneamente una buena capacidad de almacenamiento.

40 De conformidad con esto, se encontró el uso definido al inicio de las dispersiones acuosas. El uso de la invención se refiere a tales tintas de impresión como las que se emplean en procesos de impresión seleccionados del grupo consistente en impresión offset, impresión en relieve, impresión flexográfica, impresión de grabado y huecograbado (denominadas allí "tintas" en la mayoría de los casos).

45 En esta solicitud el término "tinta" se usa exclusivamente para líquidos de tinta para plumas con punta de fibra, delineadores finos, plumas con punta de fieltro, plumas fuentes, marcadores, resaltadores, plumas de tipo bolígrafo con tinta líquida, almohadillas para sellos, cintas entintadas y ante todo líquido ink-jet (inyección a chorro de tinta).

Por lo contrario, el término "tinta de impresión" se usa en esta solicitud como denominación colectiva de preparaciones que contienen colorantes de diversa consistencia que se aplican exclusivamente por medio de una placa de impresión sobre un material para imprimir y se fijan allí como una película de tinta (impresión) (definición de CEPE).

5 Por poliuretanos, en el contexto de la presente invención, deben entenderse no solo aquellos polímeros que están enlazados por grupos uretano, sino en un sentido más general los que pueden obtenerse mediante reacción de di- o polisocianatos con compuestos que contienen átomos de hidrógeno activos. En el sentido de la presente invención, poliuretanos también pueden contener, además de grupos uretano, grupos urea, alofanato, biuret, carbodiimida, amida, éster, éter, uretonimina, uretdiona, isocianurato u oxazolidina. Como referencia general puede mencionarse, por ejemplo: Kunststoffhandbuch (Manual de plásticos) / Saechtling, edición 26, editorial Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1995, página 491 y siguientes. En el sentido de la presente invención, los poliuretanos contienen principalmente grupos alofanato.

10 En una modalidad de la presente invención el poliuretano (A) no es un poliuretano hiper-ramificado. Los poliuretanos hiper-ramificados son conocidos como tales y se describen, por ejemplo, en J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys. 1997, C37(3), 555.

Las dispersiones acuosas de la invención contienen un pigmento (B) envuelto al menos parcialmente con un poliuretano (A).

15 En tal caso, en lo sucesivo por "pigmento envuelto al menos parcialmente con al menos un poliuretano" se entiende tal pigmento en forma de partículas cuya superficie externa está cubierta total o parcialmente por poliuretano (A). Las mezclas de pigmento en forma de partículas en las que cierto porcentaje de las partículas de pigmento no está envuelto con poliuretano (A) y en las que la superficie externa de las demás partículas de pigmento están cubiertas parcial o totalmente con poliuretano (A), entran en la definición de "pigmento envuelto al menos parcialmente con un poliuretano (A)".

20 En este caso, el poliuretano (A) puede ser uno o varios poliuretanos (A). Cuando se trata de varios poliuretanos, los datos numéricos en relación con el poliuretano (A) se refieren siempre a la totalidad de los poliuretanos (A).

En una modalidad de la presente invención, en un pigmento envuelto al menos parcialmente con al menos un poliuretano (A), al menos 10%, preferiblemente al menos 20% y particularmente preferible al menos 30% de la superficie externa está cubierta con poliuretano (A).

25 el grado de la envoltura puede determinarse, por ejemplo, mediante la medición del potencial zeta, mediante métodos microscópicos tales como, por ejemplo, microscopía óptica o métodos de microscopía electrónica (TEM, crio-TEM, SEM) y muy especialmente con la ayuda de técnica de preparación de fractura por congelación, espectroscopia NMR o espectroscopia fotoelectrónica en pigmento seco envuelto al menos parcialmente.

30 Pigmentos (V) a envolverse al menos parcialmente se obtienen en el contexto de la presente invención envolviendo al menos parcialmente colorantes orgánicos o inorgánicos prácticamente insolubles en agua según la definición de DIN 55944. Para preparar dispersiones acuosas según la invención se parte de pigmentos orgánicos, en cuyo caso también se abarca negro de humo. Además, en igual medida se prefieren pigmentos blancos, principalmente dióxido de titanio. A continuación se mencionan ejemplos de pigmentos (B) particularmente bien adecuados.

Pigmentos orgánicos:

35 - Pigmentos monoazo: C.I. Pigment Brown (índice de color pigmento marrón) 25; C.I. Pigment Orange (índice de color pigmento naranja) 5, 13, 36 y 67; C.I. Pigment Red (índice de color pigmento rojo) 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 y 251; C.I. Pigment Yellow (índice de color pigmento amarillo) 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 y 183;

40 - Pigmentos diazo: C.I. Pigment Orange (índice de color pigmento naranja) 16, 34 y 44; C.I. Pigment Red (índice de color pigmento rojo) 144, 166, 214 y 242; C.I. Pigment Yellow (índice de color pigmento amarillo) 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 y 188;

- Pigmentos de antantrona: C.I. Pigment Red (índice de color pigmento rojo) 168 (C.I. Vat Orange 3) (índice de color pigmento naranja a la cuba);

45 - Pigmentos de antraquinona: C.I. Pigment Yellow (índice de color pigmento amarillo) 147 y 177; C.I. Pigment Violet (índice de color pigmento violeta) 31;

- Pigmentos de antraquinona: C.I. Pigment Yellow (índice de color pigmento amarillo) 147 y 177; C.I. Pigment Violet (índice de color pigmento violeta) 31;

- Pigmentos de antrapirimidina: C.I. Pigment Yellow 108 (índice de color pigmento amarillo) (C.I. Vat Yellow (amarillo a la cuba) 20);

## ES 2 395 758 T3

- Pigmentos de quinacridona: C.I. Pigment Red (índice de color pigmento rojo) 122, 202 y 206; C.I. Pigment Violet (índice de color pigmento violeta) 19;
  - Pigmentos de quinofalona: C.I. Pigment Yellow 138;
  - Pigmentos de dioxazina: C.I. Pigment Violet 23 y 37;
  - 5 - Pigmentos de flavantrona: C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1);
  - Pigmentos de Indantrona: C.I. Pigment Blue (azul) 60 (C.I. Vat Blue (azul a la cuba) 4) y 64 (C.I. Vat Blue 6);
  - Pigmentos de isoindolina: C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 y 185;
  - Pigmentos de isoindolinona: C.I. Pigment Orange 61; C.I. Pigment Red 257 y 260; C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 y 185;
  - 10 - Pigmentos de isoviolantrona: C.I. Pigment Violet 31 (C.I. Vat Violet (violeta a la cuba) 1);
  - Pigmentos de complejos metálicos: C.I. Pigment Yellow 117, 150 y 153; C.I. Pigment Green 8;
  - Pigmentos de perinona: C.I. Pigment Orange 43 (C.I. Vat Orange (naranja a la cuba) 7); C.I. Pigment Red 194 (C.I. Vat Red (rojo a la cuba) 15);
  - Pigmentos de perileno: C.I. Pigment Black (pigmento negro) 31 y 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Red (rojo a la cuba) 23), 190 (C.I. Vat Red 29) y 224; C.I. Pigment Violet 29;
  - 15 - Pigmentos de ftalocianina: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 y 16; C.I. Pigment Green (pigmento verde) 7 y 36;
  - Pigmentos de pirantrona: C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216 (C.I. Vat Orange (naranja a la cuba) 4);
  - Pigmentos de tioindigo: C.I. Pigment Red 88 y 181 (C.I. Vat Red 1); C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3);
  - 20 - Pigmentos de triarilcarbonio: C.I. Pigment Blue 1, 61 y 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 y 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 y 27; C.I. Pigment Black 1 (negro anilina); C.I. Pigment Yellow 101 (amarillo aldazina); C.I. Pigment Brown 22.
- Pigmentos inorgánicos:
- Pigmentos blancos: dióxido de titanio (C.I. Pigment White (índice de color pigmento blanco) 6), blanco de cinc, óxido de cinc pigmentado, sulfato de bario, sulfuro de cinc, litopones; blanco de plomo; carbonato de calcio;
  - 25 - Pigmentos negros: negro de óxido de hierro (C.I. Pigment Black 11), negro de hierro – manganeso, negro espinelo (C.I. Pigment Black 27); negro de humo (C.I. Pigment Black 7);
  - Pigmentos de color: óxido de cromo; verde cromo (C.I. Pigment Green 48); verde cobalto (C.I. Pigment Green 50); verde ultramarina; azul cobalto (C.I. Pigment Blue 28 y 36); azul ultramarina; azul hierro (C.I. Pigment Blue 27); azul manganeso; violeta ultramarina; violeta de cobalto y de manganeso; rojo de óxido de hierro (C.I. Pigment Red 101); sulfoselenuro de cadmio (C.I. Pigment Red 108); rojo molibdato (C.I. Pigment Red 104); rojo ultramarina; marrón de óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corundo (C.I. Pigment Brown 24, 29 y 31), anaranjado de cromo; amarillo de óxido de hierro (C.I. Pigment Yellow 42); amarillo de níquel titanio (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157 y 164); amarillo de cromo titanio; sulfuro de cadmio y sulfuro de cadmio cinc (C.I. Pigment Yellow 37 y 35); amarillo cromo (C.I. Pigment Yellow 34), amarillo cinc, cromatos de metales alcalinotérreos; amarillo de Nápoles; vanadato de bismuto (C.I. Pigment Yellow 184);
  - 30 - Pigmentos de interferencia: pigmentos de efectos metálicos a base de placas metálicas recubiertas; pigmentos de brillo perlado a base de placas de mica recubiertas con óxido metálico; pigmentos de cristal líquido.
  - 35 - Como pigmentos preferidos (B) pueden mencionarse en este caso pigmentos monoazo (principalmente pigmentos BONS lacados, pigmentos Naftol AS), pigmentos diazo (principalmente pigmentos amarillos de diarilo, pigmentos de bisaceto acetanilida de ácido acético, pigmentos de diazopirazolona), pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinofalona, pigmentos de perinona, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de triarilcarbonio (pigmentos azul alcalino, rodaminas lacas, sales colorantes con aniones complejos), pigmentos de isoindolina, pigmentos blancos y
  - 40

negros de humo. Ejemplos de pigmentos particularmente preferidos (B) son en particular: negro de humo, dióxido de titanio, C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122 y 146, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 y 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 y 43 y C.I. Pigment Green 7.

- 5 En una modalidad de la presente invención el poliuretano (A) tienen una temperatura de transición vítrea determinable mediante termoanálisis diferencial (DSC, por Differential Scanning Calorimetry o calorimetría de barrido diferencial), de máximo 50°C, preferible de máximo 40°C, determinada según ASTM 3418/82 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

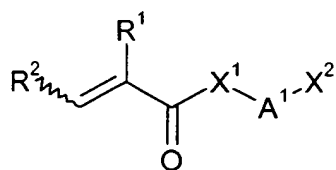
En el sentido de la presente invención los poliuretanos (A) pueden obtenerse mediante reacción de

- 10 (a) 15 a 70 % en peso, preferible 30 a 60 % en peso de di- o polisocianato, que contiene en promedio 1 a 10 grupos de alofanato y en promedio 1 a 10 enlaces dobles por molécula, en cuyo caso los valores promedio se refieren preferentemente a el promedio numérico, con

(b) cero a 60 % en peso, preferiblemente hasta 20 % en peso de otro di- o polisocianato y

(c) 5 a 50 % en peso, preferiblemente 30 a 50 % en peso de compuestos con al menos dos grupos capaces de reaccionar con isocianato.

- 15 Al menos un di- o polisocianato (a), que tiene en promedio 1 a 10, preferible hasta 5 grupos alofanato y en promedio por molécula 1 a 10, preferible hasta 5 enlaces dobles C-C por molécula, en cuyo caso los valores promedio se refieren respectivamente al promedio ponderado y preferiblemente al promedio numérico, es un compuesto que se prepara en presencia de un catalizador a partir de al menos un diisocianato (a1) con al menos un compuesto de la fórmula general I



- 20 también llamado brevemente Compuesto (a2) en el contexto de la presente invención, en cuyo caso las variables se definen como sigue:

- 25 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre sí de hidrógeno y alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, como, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; particularmente preferible alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo, principalmente metilo;

X<sup>1</sup> se selecciona de oxígeno y N-R<sup>3</sup>,

- 30 A<sup>1</sup> se selecciona de alquileno de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferible alquileno de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>-, preferible -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-, no sustituido o mono- o polisustituido con alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo o ter.-butilo, preferiblemente metilo, fenilo o -O- alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo -O-CH<sub>3</sub>, -O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -O-n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -O-iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -O-sec-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, como alquilenos de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituidos pueden mencionarse, por ejemplo, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-, -CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, cis- y trans-CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)-, -
- 35 (CH<sub>2</sub>)-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH(iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)-,

en cuyo caso en el alquileno de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> no sustituido o sustituido uno o varios grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden estar remplazados por oxígeno, por ejemplo -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-.

X<sup>2</sup> se selecciona de NH-R<sup>3</sup> y preferiblemente oxígeno,

- 40 R<sup>3</sup> es diferente o preferentemente igual y se selecciona de hidrógeno, fenilo y alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; particularmente se prefiere alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y ter.-butilo, principalmente metilo.

Compuestos muy particularmente preferidos de la fórmula general I son 2-hidroxiethyl(met)acrilato y 3-hidroxiethyl(met)acrilato, principalmente 2-hidroxiethyl(met)acrilato. El poliuretano puede producirse en ausencia o preferiblemente en presencia de al menos un catalizador.

5 Como catalizadores pueden tomarse en consideración, por ejemplo, todos los catalizadores usados usualmente en la química de los poliuretanos.

Los catalizadores usados en la química de los poliuretanos son preferiblemente aminas orgánicas, principalmente aminas terciarias alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, y compuestos metálicos orgánicos ácidos de Lewis.

10 Como compuestos metálicos orgánicos ácidos de Lewis se toman en consideración, por ejemplo, compuestos de estaño como, por ejemplo, sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y los derivados de dialquilestano (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de dimetilestano, diacetato de dibutilestano, dibutirato de dibutilestano, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestano, dilaurato de dibutilestano, maleato de dibutilestano, dilaurato de dioctilestano y diacetato de dioctilestano. También son posibles complejos metálicos como acetilacetatos de hierro, titanio, cinc, aluminio, circonio, manganeso, níquel y cobalto. Otros compuestos de metal adecuados se describen por parte de Blank et al. en Progress in Organic Coatings, 1999, 35, 19 y siguientes.

15 Compuestos metálicos orgánicos ácidos de Lewis preferidos son diacetato de dimetilestano, dibutirato de dibutilestano, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestano, dilaurato de dibutilestano, dilaurato de dioctilestano, acetilacetato de circonio y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionato de circonio.

20 También pueden emplearse como catalizadores hidrofílicos catalizadores de bismuto, cinc y cobalto, así como sales de cesio. Como sales de cesio en tal caso pueden considerarse tales compuestos en los que se emplean los siguientes aniones:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $ClO^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $JO_3^-$ ,  $CN^-$ ,  $OCN^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $SH^-$ ,  $HSO_3^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_2^{2-}$ ,  $S_2O_4^{2-}$ ,  $S_2O_5^{2-}$ ,  $S_2O_6^{2-}$ ,  $S_2O_7^{2-}$ ,  $S_2O_8^{2-}$ ,  $H_2PO_2^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $P_2O_7^{4-}$ ,  $(OC_nH_{2n-1})^-$ ,  $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ ,  $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$  así como  $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ , en cuyo caso n representa los números 1 a 20.

25 En tal caso se prefieren carboxilatos de cinc y de cesio en los que el anión obedece a las fórmulas  $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$  así como  $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$  con n igual a 1 a 20. Sales de cesio particularmente preferidas tienen en calidad de aniones monocarboxilatos de la fórmula general  $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ , en cuyo caso n representa los números 1 a 20. En tal caso pueden mencionarse principalmente formiato, acetato, propionato, hexanoato, 2-etilhexanoato, n-octanoato y neodecanoato.

30 Como aminas orgánicas usuales pueden mencionarse, por ejemplo: trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, tributilamina, dimetilbenzilamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutan-1,4-diamina, N,N,N',N'-tetrametilhexan-1,6-diamina, dimetilciclohexilamina, dimetildodecilamina, pentametildipropilentriamina, pentametildietilentriamina, 3-metil-6-dimetilamino-3-azapentol, dimetilaminopropilamina, 1,3-adimetilaminobutano, bis-(2-dimetilaminoetil)éter, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, 2-dimetilaminoetoxietanol, dimetiletanolamina, tetrametilhexametildiamina, dimetilamino-N-metiletanolamina, N-metilimidazol, N-formil-N,N'-  
35 dimetilbutildiamina, N-dimetilaminoetilmorfolina, 3,3'-A-dimetilamino-di-n-propilamina y/o 2,2'-dipiparazindisopropiléter, dimetilpiparazina, tris-(N,N-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, imidazoles como 1,2-dimetilimidazol, 4-cloro-2,5-dimetil-1-(N-metilaminoetil)imidazol, 2-aminopropil-4,5-dimetoxi-1-metilimidazol, 1-amino-propil-2,4,5-tributilimidazol, 1-aminoetil-4-hexilimidazol, 1-aminobutil-2,5-dimetilimidazol, 1-(3-aminopropil)-2-etil-4-metilimidazol, 1-(3-aminopropil)imidazol y/o 1-(3-aminopropil)-2-metilimidazol.

40 Aminas orgánicas preferidas son trialkilaminas con dos residuos alquilo de  $C_1$ - $C_4$  independientes entre sí y un residuo de alquilo o de cicloalquilo con 4 a 20 átomos de carbono, por ejemplo dimetil-alkilamina de  $C_4$ - $C_{15}$  como dimetildodecilamina o dimetil-cicloalquilamina de  $C_3$ - $C_8$ . Aminas orgánicas asimismo preferidas son aminas bicíclicas que tienen opcionalmente otro heteroátomo como oxígeno o nitrógeno, como por ejemplo 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano.

45 De modo particularmente preferido se emplea acetato de amonio o trietilamina y muy particularmente se prefiere emplear N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxiethyl)amonio-2-etilhexanoato.

Obviamente también pueden emplearse mezclas de dos o más de los compuestos mencionados previamente como catalizadores.

50 De modo particularmente preferido se usan aquellos catalizadores seleccionados de los compuestos previamente mencionados que son solubles en solventes orgánicos como acetona, tetrahydrofurano (THF), N-metilpirrolidona y/o N-etilpirrolidona.

El catalizador se emplea preferentemente en una cantidad de 0,0001 a 10 % en peso, particularmente preferible en una cantidad de 0,001 a 5 % en peso, respecto de diisocianato (a1).

5 Según la naturaleza del catalizador o de los catalizadores, es posible adicionar el o los catalizadores en forma sólida o líquida o disueltos. Solventes adecuados son solventes inmiscibles con agua, tales como hidrocarburos aromáticos o alifáticos como, por ejemplo tolueno, acetato de etilo, hexano y ciclohexano así como ésteres de ácido carboxílico como, por ejemplo, acetato de etilo; otros solventes adecuados son acetona, THF y N-metilpirrolidona y N-etilpirrolidona. El o los catalizadores se adicionan preferiblemente en forma sólida o líquida y muy particularmente preferible disueltos en solventes orgánicos como acetona, tetrahidrofurano (THF), N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona.

10 El diisocianato (a1) se selecciona, por ejemplo, de diisocianatos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos. Como diisocianatos aromáticos pueden mencionarse, por ejemplo: 2,4-toluidiisocianato (2,4-TDI), 2,4'-difenilmetandiisocianato (2,4'-MDI) y las llamadas mezclas de TDI (mezclas de 2,4-toluidiisocianato y 2,6-toluidiisocianato).

15 Como diisocianatos alifáticos pueden mencionarse, por ejemplo: 1,4-butildiisocianato, 1,12-dodecametilendiisocianato, 1,10-decametilendiisocianato, 2-butil-2-etilpentametildiisocianato, 2,4,4- o 2,2,4-trimetilhexametildiisocianato y principalmente hexametildiisocianato (HDI).

Como diisocianatos cicloalifáticos pueden mencionarse, por ejemplo: isoforondiisocianato (IPDI), 2-isocianatopropilciclohexilisocianato, 2,4'-metilbis(ciclohexil)-diisocianato y 4-metil-ciclohexan-1,3-diisocianato (H-TDI).

20 Otros ejemplos de isocianatos con grupos de diferente reactividad son 1,3-fenildiisocianato, 1,4-fenildiisocianato, 1,5-naftildiisocianato, difenildiisocianato, tolidindiisocianato y 2,6-toluidiisocianato.

Por supuesto, también pueden emplearse mezclas de los previamente mencionados diisocianatos.

El diisocianato (a1) y el compuesto (a2) pueden emplearse en proporciones molares de, por ejemplo, 10:1 a 1:1, preferible de 5:1 a 5:4.

25 En una modalidad de la presente invención es posible hacer reaccionar entre sí el diisocianato (a1) y el compuesto (a2) a temperaturas en el rango de 20°C a 150°C, preferible 50 a 130°C.

30 En una modalidad de la presente invención el diisocianato (a1) y el compuesto (a2) pueden reaccionar en solvente, preferentemente en un solvente orgánico o una mezcla de solventes orgánicos como, por ejemplo, tolueno, acetona o tetrahidrofurano o mezclas de los mencionados previamente. En otra modalidad de la presente invención al hacer reaccionar el diisocianato (a1) con el compuesto (a2) se prescinde del empleo de solventes.

35 En una modalidad de la presente invención, al hacer reaccionar el diisocianato (a1) con el compuesto (a2) se seleccionan las condiciones de reacción, por ejemplo las proporciones molares de diisocianato (a1) y compuesto (a2), de tal modo que el diisocianato (a) tiene 2 grupos isocianato y 1 a 10 grupos alofanato y 1 a 10 enlaces dobles C-C, pero no tiene grupos O-CO-NH. En otra modalidad de la presente invención, al hacer reaccionar el diisocianato (a1) con el compuesto (a2) se seleccionan las condiciones de reacción, por ejemplo las proporciones molares del diisocianato (a1) y el compuesto (a2), de tal modo que el diisocianato (a) tiene 2 grupos isocianato y 1 a 9 grupos alofanato y 1 a 9 enlaces dobles C-C y además tiene uno o varios grupos O-CO-NH.

40 Después de terminada la reacción de diisocianato (a1) con el compuesto (a2) se aíslan el di- o el polisocianato (a), por ejemplo retirando los materiales de partida no convertidos, tales como el diisocianato (a1) o el compuesto (a2). Un método adecuado de separación de los materiales de partida no convertidos, como el diisocianato (a1) y el compuesto (a2) es la destilación, preferentemente a presión reducida. Muy particularmente adecuados son los evaporadores de película delgada. Preferiblemente se prescinde de la destilación del diisocianato (a1) no convertido.

En una modalidad de la presente invención, el di- o polisocianato (a) tiene una viscosidad dinámica a 23° en el rango de 500 a 2000 mPa·s, preferible 600 a 1800 mPa·s, muy particularmente preferible 700 a 1500 mPa·s.

45 En una modalidad de la presente invención el di- o polisocianato (a) tienen un contenido de NCO en el rango de 8 a 20 % en peso, preferible 12 a 17 % en peso, determinable por ejemplo mediante titulación.

Para la producción de poliuretano (A) es posible hacer reaccionar di- o polisocianato (a) con al menos otro di- o polisocianato (b). El di- o polisocianato (b) puede seleccionarse de los diisocianatos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos mencionados con anterioridad.

En una modalidad de la presente invención se selecciona el di- o polisocianato (b) de tal modo que sea diferente de diisocianato (a1).

5 En una modalidad de la presente invención se selecciona di- o polisocianato (b) de tal modo que sea igual al diisocianato (a1). En una modalidad especial de la presente invención se procede de tal manera que se selecciona el di- o polisocianato (b) igual al diisocianato (a1), sin separar el di- o poliisocianato (a) del diisocianato (a1) no utilizado después de la preparación terminada.

10 Para la producción de poliuretano (A) se hace reaccionar al menos un compuesto con al menos dos grupos (c) capaces de reaccionar con el isocianato, el cual también se denomina en el contexto de la presente invención como compuesto (c). Grupos particularmente bien capaces para reaccionar con isocianato son, por ejemplo, el grupo SH, el grupo hidroxilo, el grupo NH<sub>2</sub> y el grupo NHR<sup>3</sup>, en el cual R<sup>3</sup> se define tal como se definió con anterioridad.

El compuesto (c) puede ser hidrófilo o hidrófugo.

15 Preferentemente se selecciona al menos un compuesto (c) de 1,1,1-trimetilol-ácidos alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carboxílicos, por ejemplo ácido 1,1,1-trimetilolacético, ácido 1,1,1-trimetilolpropanoico, ácido 1,1,1-trimetilolbutírico, ácido cítrico, ácidos 2,2-dimetilol-alkil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carboxílicos, por ejemplo ácido 2,2-dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilolpropanoico, ácido 2,2-dimetilolbutírico, ácidos 2,2-dimetilol-alkil(de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfónicos, poli-alkil(en(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>))glicoles con 3 a 300 unidades de óxido de alquileo en promedio por molécula, principalmente polietilenglicol con 3 a 300 unidades de óxido de etileno en promedio (promedio numérico) por molécula y productos de poliadición de óxido de etileno y óxido de propileno con 3 a 300 unidades de óxido de etileno en promedio (promedio numérico) por molécula y una fracción molar de óxido de etileno, la cual es superior que la fracción de óxido de propileno; diaminas hidrófilas con grupos COOM o SO<sub>3</sub>M, por ejemplo



En cuyo caso M se selecciona respectivamente de iones de metal alcalino, principalmente Na<sup>+</sup>, e iones de amonio,

25 poliesterdioles que pueden prepararse mediante policondensación de al menos un diol alifático o cicloalifático, preferiblemente etilenglicol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, cis- y trans-1,4-ciclohexandiol, cis- y trans-1,4-dihidroximetilciclohexano (ciclohexandimetanol), con al menos un ácido dicarboxílico alifático, aromático o cicloalifático, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico, ácido tereftálico, ácido isoftálico.

30 En una modalidad de la presente invención se seleccionan al menos dos ácidos dicarboxílicos para la preparación de poliesterdiol, de los cuales uno es aromático y el otro es alifático, por ejemplo ácido succínico y ácido isoftálico, ácido glutárico y ácido isoftálico, ácido adípico y ácido isoftálico, ácido succínico y ácido tereftálico, ácido glutárico y ácido tereftálico, ácido adípico y ácido tereftálico.

35 Si para la preparación de poliesterdiol se desea emplear dos o más ácidos dicarboxílicos, entonces es posible seleccionar proporciones molares cualesquiera. Si se desea emplear un ácido dicarboxílico aromático y uno alifático, entonces se prefiere una proporción molar en el rango de 10 : 1 a 1 : 10, particularmente una proporción molar en el rango de 1,5 : 1 a 1 : 1,5.

En una modalidad de la presente invención los poliesterdioles empleados como compuesto (c) tienen un número de hidroxilo en el rango de 20 a 200 mg KOH/g, preferible 50 a 180, muy particularmente preferible 100 a 160 mg KOH/g, determinado según DIN 53240.

40 En una modalidad de la presente invención, los poliesterdioles empleados como compuesto (c) tienen un peso molecular M<sub>w</sub> en el rango de 500 a 100.000 g/mol, preferible 700 a 50.000 g/mol, particularmente preferible hasta 30.000 g/mol.

Otros compuestos (c) adecuados son etanolamina, dietanolamina, neopentilglicol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,1-dimetilolpropano.

45 En una modalidad de la presente invención se hacen reaccionar al menos dos compuestos (c) de los cuales uno se selecciona de etanolamina, dietanolamina, neopentilglicol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,1-dimetilolpropano.

En una modalidad de la presente invención, para la síntesis de poliuretano (A) es posible



(a) adicionar además al menos un compuesto de la fórmula general I, o sea en el caso de la reacción de

Di- o polisocianato (a), y otro di- o polisocianato (b), si está presente, con el compuesto (c).

Los compuestos de la fórmula I se describen previamente.

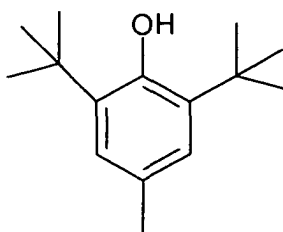
5 En tal caso, como compuesto (d) de la fórmula general I puede emplearse otro compuesto de la fórmula general I diferente del que se emplea para preparar di- o polisocianato (a), que contiene en promedio 1 a 10 grupos de alofanato y en promedio 1 a 10 enlaces dobles C-C por molécula. Aunque, preferentemente el compuesto (d) y el compuesto (a2) son idénticos.

Para realizar la síntesis de poliuretano (A) es posible proceder según métodos de la química de poliuretanos que se conocen per se.

10 Las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención contienen además al menos un inhibidor de polimerización (C), también llamado inhibidor (C) o estabilizador (C). Los inhibidores de polimerización (C) pueden seleccionarse de absorbentes de UV y captore de radicales. Los absorbentes de UV transforman la radiación UV en energía calórica. Los absorbentes de UV adecuados son, por ejemplo, oxanilidas, triazinas y benzotriazol (éste último puede obtenerse bajo la marca Tinuvin® de la Ciba-Spezialitätenchemie), benzofenonas, hidroxibenzofenonas, hidroquinona, éteres monoalquílicos de hidroquinona como, por ejemplo, éter monometílico de hidroquinona (MEHQ). Los captore de radicales enlazan los radicales que se forman como intermediarios. Captore de radicales son, por ejemplo, aminas impedidas estéricamente, las cuales se conocen como HALS (Hindered Amine Light Stabilizers). Ejemplos de éstas son 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-ter.-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)sebacinato. Otros inhibidores de polimerización (C) adecuados son fenoles sustituidos, principalmente fenoles sustituidos con residuos de ter.-alquilo como, por ejemplo,

15

20



(C.1)

En una modalidad de la presente invención se emplea una mezcla de varios inhibidores de polimerización (C), por ejemplo un éter de hidroquinona y un fenol sustituido.

25 Por ejemplo, es posible adicionar hasta 15 % en peso, respecto de la suma de (A) y (B), de inhibidor de polimerización (C), particularmente preferible 0,1 a 1 % en peso.

Es posible adicionar el inhibidor de polimerización (C) ya durante la síntesis de poliuretano (A) o posteriormente, por ejemplo al dispersar el pigmento (B).

30 En una modalidad de la presente invención es posible emplear el di- o polisocianato (a), otro di- o polisocianato (b) y el compuesto (c) y opcionalmente otros compuesto de la fórmula general I (d) en las siguientes proporciones de peso, cada caso respecto de todo el poliuretano (A):

15 a 70 % en peso, preferible 30 a 60 % en peso de di- o polisocianato (a), cero a 60 % en peso, preferible hasta 20 % en peso de otro di- o polisocianato (b),

5 a 50 % en peso, preferible 30 a 50 % en peso de compuesto (c),

cero a 20 % en peso, preferible hasta 10 % en peso del compuesto de la fórmula general I (d).

35 En tal caso los datos en % en peso se refieren en cada caso a todo el poliuretano (A).

40 En una variante preferida de la presente invención, para la preparación de polisocianato (A) además de di- o polisocianato (a), otro di- o polisocianato (b) y el compuesto (c) y opcionalmente otro compuesto de la fórmula general I (d), se hace reaccionar además con al menos un alcohol nucleófilo o amina, preferentemente monoalcohol o monoamina, el o la cual también puede servir como agente de detención y en lo sucesivo se denomina agente de detención (e). Ejemplos de agentes de tención (e) adecuados son mono- y di-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminas, principalmente

dietilamina y N,N-dietanolamina. Es posible emplear hasta 10 % en peso de agente de detención (e), respecto del poliuretano a sintetizarse (A).

5 Es posible realizar la preparación de poliuretano (A) a partir de di- o polisocianato (a), de otro di- o polisocianato (b), del compuesto (c) y opcionalmente de otro compuesto de la fórmula general I (d) y opcionalmente agente de detención (e) en una etapa o en varias etapas. Por ejemplo, es posible hacer reaccionar di- o polisocianato (a), otro di- o polisocianato (b) y el compuesto (c) en una primera etapa, preferentemente usando un catalizador, detener la reacción y después de nuevo adicionar di- o polisocianato (b) y el compuesto de la fórmula general I (d) y opcionalmente agente de detención (e). Por ejemplo, también es posible hacer reaccionar entre sí el di- o polisocianato (a), el otro di- o polisocianato (b) y el compuesto (c), en cuyo caso se selecciona un exceso del otro di- o polisocianato (b), y detener la reacción adicionando agente de detención (e).

15 En una modalidad de la presente invención es posible hacer reaccionar di- o polisocianato (a), otro di- o polisocianato (b), un compuesto (c) y opcionalmente otro compuesto de la fórmula general I (d) y opcionalmente un agente de detención (e) en solvente, preferentemente en un solvente orgánico o una mezcla de solventes orgánicos como, por ejemplo, tolueno, acetona o tetrahidrofurano o mezclas de los solventes previamente mencionados. En otra modalidad de la presente invención, al hacer reaccionar el di- o polisocianato (a), el otro di- o polisocianato (b), el compuesto (c) y opcionalmente el otro compuesto de la fórmula general I (d) y opcionalmente el agente de detención (e) es posible prescindir del empleo de solvente.

20 En una modalidad de la presente invención es posible hacer reaccionar entre sí el di- o polisocianato (a), otro di- o polisocianato (b) y el compuesto (c) y opcionalmente el otro compuesto de la fórmula general I (d) y opcionalmente el agente de detención (e) a temperaturas en el rango de 20°C a 150°C, preferible 20 a 80°C.

Para acelerar la reacción de di- o polisocianato (a), de otro di- o polisocianato (b), del compuesto (c) y opcionalmente del otro compuesto de la fórmula general I (d) y opcionalmente del agente de detención (e) es posible emplear uno o varios catalizadores, el o los cuales se seleccionan ventajosamente de los catalizadores mencionados previamente.

25 Después de finalizada la reacción de di- o polisocianato (a), del otro di- o polisocianato (b), del compuesto (c) y opcionalmente de otro compuesto de la fórmula general I (d) y opcionalmente del agente de detención (e) es posible aislar el poliuretano (A), por ejemplo retirando los materiales de partida no convertidos como di- o polisocianato (b), compuesto (c) y opcionalmente otro compuesto de la fórmula general I (d) y opcionalmente agente de detención (e). Un método adecuado de la separación de materiales de partida no convertidos tales como (b) y (c) y opcionalmente 30 (d) y (e) es la destilación, preferentemente a presión reducida. Muy particularmente son adecuados los evaporadores de capa delgada. Preferiblemente se prescinde de la destilación de di- o polisocianato (b) no convertido.

El peso molecular  $M_w$  de los poliuretanos (A) puede ser, por ejemplo, de 500 hasta máximo 50.000 g/mol, preferible 1.000 a 30.000 g/mol, particularmente preferible 2.000 a 25.000 g/mol y muy particularmente preferible de al menos 2.000 g/mol, determinado, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

35 En una modalidad preferida de la presente invención el poliuretano (A) no contiene grupos libres NCO.

Después de efectuar la reacción de di- o polisocianato (a), de otro di- o polisocianato (b) y de compuesto (c) y opcionalmente (d) y opcionalmente del agente de detención (e) es posible adicionar agua, por ejemplo en una proporción de peso de poliuretano (A) a agua en el rango de 1 : 1 a 1 : 10.

40 Después de efectuar la reacción de di- o polisocianato (a), de otro di- o polisocianato (b) y de compuesto (c) y opcionalmente (d) y del agente de detención (e) es posible convertir grupos que disponen de átomos de H suficientemente ácidos en las sales correspondientes mediante tratamiento con bases. Bases bien adecuadas son, por ejemplo, hidróxidos e hidrogenocarbonatos de metales alcalinos o metales alcalino-térreos o los carbonatos de metales alcalinos. Otras bases bien adecuadas son aminas volátiles, es decir aminas con un punto de ebullición hasta 180°C a presión atmosférica como, por ejemplo, amoniaco, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, 45 dietilamina, trietilamina, etanolamina, N-metildietanolamina o trietanolamina. De manera análoga los grupos básicos con ácidos como, por ejemplo, ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos o  $\alpha$ -aminoácidos o incluso ácidos  $\alpha$ -hidroxisulfónicos se convierten en las sales correspondientes.

Después de efectuada la reacción de di- o polisocianato (a), de otro di- o polisocianato (b) y del compuesto (c), 50 opcionalmente (d) y del agente de detención (e) es posible retirar el solvente orgánico eventualmente empleado, por ejemplo mediante destilación.

A continuación a la preparación de poliuretano (A) se adiciona opcionalmente uno o varios pigmentos (B) y opcionalmente agua. Preferentemente se establece un contenido de sólidos en el rango de a 10 a 80%, preferible de hasta 65%, particularmente preferible de hasta 40 a 60%.

La proporción de peso de poliuretano (A) a pigmento (B) puede variar dentro de límites amplios. En una modalidad de la presente invención la proporción de peso de poliuretano (A) a pigmento (B) se encuentra en un rango de 5:1 a 1:10, preferible 3:1 a 1:8, particularmente preferible 1:1 a 1:6.

5 A continuación se dispersa poliuretano (A) y pigmento (B). La dispersión puede realizarse en aparatos adecuados para dispersión cualesquiera. A manera de ejemplo pueden mencionarse aparatos de agitación como, por ejemplo, de la empresa Skandex. Preferiblemente, el poliuretano (A) y el pigmento (B) se dispersan, por ejemplo, en aparatos de ultrasonido, homogeneizadores de alta presión, molinos de 2, 3, 4 o 5 rodillos, minimolinos, mezcladoras Henschel, molinos de agitación, molinos Ang, molinos de engranes, molinos de perlas, molinos húmedos, molinos de arena, molinos de bolas con agitador, molinos coloidales, homogeneizadores ultrasónicos, con agitador Ultra Turrax y principalmente mediante molienda, por ejemplo en molinos de rodillo de 2, 3, 4 o 5, minimolinos, molinos de agitación, molinos de Ang, molinos de engranes, molinos de perlas, molinos húmedos, molinos de arena, molinos coloidales, molinos de bolas, especialmente molinos de bolas con agitación.

La duración adecuada para dispersar ha resultado ser, por ejemplo, 10 minutos hasta 48 horas, si bien también es concebible una duración más larga. Preferiblemente una duración para dispersar es de 15 minutos hasta 24 horas.

15 Las condiciones de presión y temperatura al dispersar no son cruciales en términos generales, de modo que, por ejemplo, la presión normal ha resultado ser adecuada. Como temperaturas han resultado ser adecuadas, por ejemplo, temperaturas en el rango de 10°C a 100°C, preferible hasta 80°C.

Mediante la dispersión se obtiene la dispersión acuosa de acuerdo con la invención. En una modalidad de la presente invención las dispersiones acuosas según la invención tienen un contenido de sólidos en el rango de 10 a 20 80%, preferible de hasta 65%, particularmente preferible 40 a 60%.

Durante la realización de la dispersión es posible adicionar adyuvantes de molienda usuales.

25 El diámetro promedio del pigmento (B) envuelto al menos parcialmente con poliuretano (A) se encuentra después de dispersar usualmente en el rango de 20 nm a 1,5 µm, preferible en el rango de 60 a 500 nm, particularmente preferible en el rango de 60 a 350 nm y en relación con la presente invención designa en términos generales el volumen promedio. Aparatos de medición adecuados para determinar el diámetro promedio de partícula son, por ejemplo, Coulter Counter, por ejemplo Coulter LS 230. Si de acuerdo con la invención se deseara usar negro de humo como pigmento (B), entonces el diámetro de partícula se refiere al diámetro promedio de las partículas primarias.

30 Las dispersiones acuosas de la invención no contienen iniciador térmico, es decir un compuesto que tenga a 60°C una vida media de por lo menos una hora y se descomponga en radicales libres durante el proceso, como por ejemplo: peróxidos, hidroperóxidos, peróxido de hidrógeno, persulfatos, compuestos azo tales como, por ejemplo, azobisisobutironitrilo (AIBN) o derivados hidrosolubles de AIBN, derivados de etano altamente sustituidos, principalmente hexasustituidos o catalizadores redox.

35 En una modalidad de la presente invención las dispersiones acuosas de la invención contienen al menos un poliuretano (D). El poliuretano (D) puede obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de di- o polisocianato (b) con el compuesto (c), pero preferentemente no contiene grupos de alofanato. Particularmente se prefiere el pigmento (B) envuelto al menos parcialmente no solo con poliuretano (A), sino también con poliuretano (D).

En una modalidad de la presente invención las dispersiones acuosas de la invención contienen poliuretano (A) y poliuretano (D) en el rango de 10 : 1 a 1 : 2, preferible en el rango de 8 : 1 a 1 : 1 (proporción de peso).

40 En una modalidad de la presente invención las dispersiones acuosas de la invención contienen al menos un fotoiniciador (E). El fotoiniciador (E) puede adicionarse, o bien antes de dispersar, o bien después de dispersar.

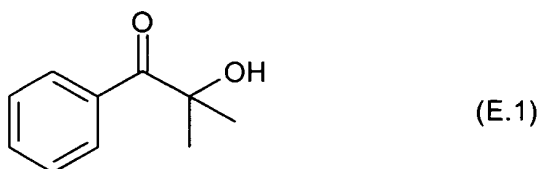
45 Fotoiniciadores adecuados (E) pueden ser, por ejemplo, fotoiniciadores conocidos para el experto en la materia, por ejemplo aquellos mencionados en "Advances in Polymer Science", Volumen 14, Springer Berlín 1974 o en K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, Volumen 3; Fotoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, London.

50 Se toman en consideración, por ejemplo, óxidos de mono- o bisacilfosfina, tal como se describen en, por ejemplo, EP-A 0 007 508, EP-A 0 057 474, DE-A 196 18 720, EP-A 0 495 751 y EP-A 0 615 980, por ejemplo 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfinóxido, etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato, bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfin-óxido, benzofenona, hidroxiacetofenona, ácido fenilglioxílico y sus derivados o mezclas de los fotoiniciadores mencionados previamente. Como ejemplos pueden mencionarse benzofenona, acetofenona, acetonaftoquinona, metileticetona, valerofenona, hexanofenona, α-fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, 4-morfolinodeoxibenzoina, p-diacetilbenceno, 4-aminobenzofenona, 4'-metoxiacetofenona, β-

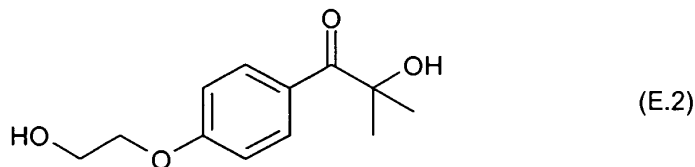
metilanttraquinona, ter-butilanttraquinona, éster de ácido anttraquinonacarboxílico, benzaldehído,  $\alpha$ -tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 10-tioxantenona, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3,4-triacetilbenceno, tioxanten-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-di-isopropiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona, benzoina, éter benzoin-iso-butílico, cloroxantenona, éter benzointetrahidropiranílico, éter benzoin-metilico, éter benzoin-etílico, éter benzoin-butílico, éter benzoin-isopropílico, éter 7-H-benzoin-metilico, benz[de]antraceno-7-ona, 1-naftaldehído, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, cetona de Michler, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiacetofenona, acetofenondimetilcetal, o-metoxibenzofenona, trifenilfosfina, tri-*o*-tolilfosfina, benz[a]antraceno-7,12-diona, 2,2-dietoxiacetofenona, bencilcetal, como bencildimetilcetal, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, anttraquinonas como 2-metilanttraquinona, 2-etilanttraquinona, 2-ter-butilanttraquinona, 1-cloroanttraquinona, 2-amilanttraquinona y 2,3-butandiona.

También son adecuados los fotoiniciadores del tipo de éster de ácido fenilgloxálico que no presentan amarillamiento o presentan poco amarillamiento, tal como se describen en DEA 198 26 712, DE-A 199 13 353 o WO 98/33761.

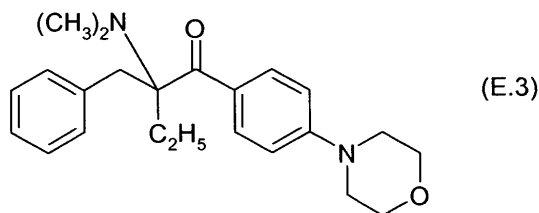
15 Fotoiniciadores preferidos (E) son, por ejemplo, aquellos fotoiniciadores que se descomponen al activarse, los llamados  $\alpha$ -descomponedores como, por ejemplo, fotoiniciadores del tipo bencilalquilcetal como, por ejemplo, bencildimetilcetal. Otros ejemplos de  $\alpha$ -descomponedores son derivados de benzoina, éter de isobutilbenzoina, óxidos de fosfina, principalmente óxidos de mono- y bisacilfosfina, por ejemplo óxido de benzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina,  $\alpha$ -hidroxialquilacetofenonas tales como, por ejemplo, 2-hidroxi-2-metilfenilpropanona (E.1),



2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona (E.2)



Sulfuros de fosfina y etil-4-dimetilaminobenzoato así como (E.3)



25 Otros ejemplos de fotoiniciadores preferidos (E) son fotoiniciadores que abstraen hidrógeno, por ejemplo del tipo de las opcionalmente substituidas acetofenonas, anttraquinonas, tioxantonas, ésteres de ácido benzoico o de las opcionalmente substituidas benzofenonas. Ejemplos particularmente preferidos son isopropiltioxantona, benzofenona, fenilbencilcetona, 4-metilbenzofenona, benzofenonas halometiladas, antrona, cetona de Michler (4,4'-bis-N,N-dimetilaminobenzofenona), 4-clorobenzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, anttraquinona.

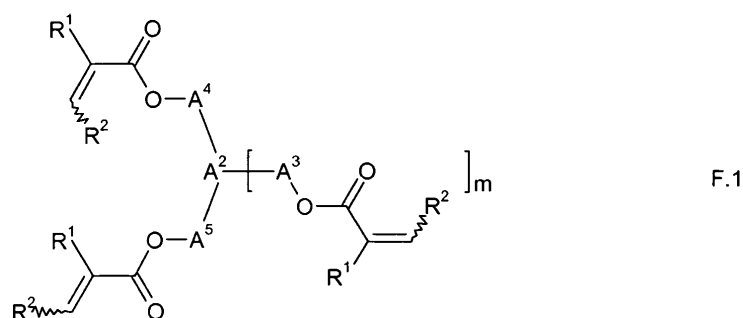
En una modalidad de la presente invención a las dispersiones acuosas de la invención se adiciona tanto fotoiniciador (E) que la proporción de peso de poliuretano (A) a fotoiniciador (E) se encuentra en un rango de 2 : 1 a 5.000 : 1, preferible de 3 : 1 a 1.000 : 1, muy particularmente preferible en una proporción de peso de 5 : 1 a 500 : 1.

35 La efectividad de los fotoiniciadores (E) en las dispersiones acuosas de la invención puede incrementarse, si se desea, adicionando al menos un sinergista, por ejemplo al menos una amina, principalmente al menos una amina terciaria. Aminas adecuadas son, por ejemplo, trietilamina, N,N-dimetiletanolamina, N-metiletanolamina, trietanolamina, aminoacrilatos como, por ejemplo, poliéter-acrilatos aminomodificados. Si se emplean aminas tales

5 como, por ejemplo, aminas terciarias, como catalizador durante la síntesis de poliuretano (A) y después de la síntesis no se retiran, entonces la amina terciaria usada como catalizador también puede actuar como sinergista. Además, para neutralizar grupos ácidos como, por ejemplo, grupos COOH o grupos SO<sub>3</sub>H, la amina terciaria empleada también puede actuar como sinergista. Es posible adicionar una cantidad de sinergista de hasta dos veces la cantidad molar respecto del fotoiniciador (E) empleado.

A las dispersiones de la invención es posible adicionar uno o varios otros compuestos con enlaces dobles C-C (F), en lo sucesivo también denominados como compuestos insaturados (F). En el caso más sencillo, a las dispersiones de pigmento se adicionan otros poliuretanos (A) que contienen enlaces dobles.

10 Compuestos insaturados (F) particularmente adecuados son, por ejemplo, compuestos de la fórmula general I. Otros compuestos insaturados (F) adecuados son aquellos de la fórmula general F.1.



En tal caso, las variables son tal como se definen a continuación:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> son iguales o diferentes y se seleccionan de modo independiente entre sí de hidrógeno y alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>,

m es un número entero de 0 a 2, preferible 1;

15 A<sup>2</sup> significa CH<sub>2</sub> o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- o R<sup>8</sup>-CH o para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> para el caso que m = 0, CH, C-OH, C-O-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>, C-O-CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, R<sup>8</sup>-C o 1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> para el caso que m = 1, y carbono para el caso que m = 2;

R<sup>8</sup> se selecciona de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, como por ejemplo n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> y preferentemente C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y CH<sub>3</sub>, o fenilo,

20 A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup> son iguales o diferentes y se seleccionan de alquileno de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, como por ejemplo -CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-, -CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-

cis- o trans-cicloalquileno de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, como por ejemplo cis-1,3-ciclopentilideno, trans-1,3-ciclopentilideno, cis-1,4-ciclohexilideno, trans-1,4-ciclohexilideno;

25 alquileno de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, en los que de uno a siete átomos de C no adyacentes se remplazan respectivamente por oxígeno, como por ejemplo -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-;

alquileno de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, substituido con hasta 4 grupos de hidroxilo, en cuyo caso en el alquileno de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> de uno a siete átomos de C no adyacentes están remplazados respectivamente por oxígeno, como por ejemplo -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-[CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-[CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>-;

30 Arileno de C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, como por ejemplo para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Ejemplos particularmente preferidos de compuestos de la fórmula general F.I son trimetilolpropantri(met)acrilato, tri(met)acrilato de trimetilolpropano tres veces etoxilado, pentaeritroltri(met)acrilato y pentaeritroltetra(met)acrilato.

35 Otros representantes muy bien adecuados de compuestos insaturados (F) son etilenglicoldi(met)acrilato, dietilenglicoldi(met)acrilato, trietilenglicoldi(met)acrilato, propilenglicol(met)acrilato, dipropilenglicoldi(met)acrilato y tripropilenglicoldi(met)acrilato.

Otros representantes muy bien adecuados de los compuestos insaturados (F) son polioles parcialmente o exhaustivamente (met)acrilados como, por ejemplo, trimetilolpropano dimérico, parcial o exhaustivamente

(met)acrilado, trimetiletoetano dimérico, parcial o exhaustivamente (met)acrilado, pentaeritritol dimérico, parcial o exhaustivamente (met)acrilado.

Por ejemplo, en total puede adicionarse hasta 100 % en peso, respecto de la suma de (A) y (B), de compuesto (F) insaturado, preferible hasta 50 % en peso y particularmente preferible hasta 25 % en peso.

5 Las dispersiones acuosas de la invención pueden usarse bien como formulaciones o para preparar formulaciones para teñir o imprimir sustratos, por ejemplo para la producción de líquidos colorantes para teñir con pigmento o para producir pastas de impresión para imprimir con pigmento. Un objeto de la presente invención es, por lo tanto, el uso de dispersiones acuosas según la invención como formulaciones o para preparar formulaciones para teñir o imprimir sustratos. Asimismo es objeto de la presente invención un método para teñir o imprimir usando al menos una  
10 dispersión acuosa según la invención.

Como sustratos son adecuados: materiales que contienen celulosa, como papel, cartón, cartulina, madera o base de madera, que también pueden ser lacados o estar recubiertos de otra manera, materiales metálicos como, por ejemplo, láminas, chapas, piezas de trabajo de aluminio, hierro, cobre, plata, oro, cinc o aleaciones de estos  
15 metales, que pueden ser lacados o pueden estar recubiertos de otro modo, materiales de silicato como vidrio, porcelana y cerámica, que pueden estar recubiertos, materiales poliméricos de todo tipo como poliestireno, poliamidas, poliésteres, polietileno, polipropileno, resinas de melamina, poliácridatos, poliacrilonitrilo, poliuretanos, policarbonatos, poli(cloruro de vinilo), poli(alcoholes vinílicos), polivinilacetatos, polivinilpirrolidona y copolímeros correspondientes y copolímeros en bloque, polímeros biodegradables y polímeros naturales como gelatina, productos alimenticios y partes de productos alimenticios, principalmente cáscaras de huevo, cuero, tanto cuero  
20 natural como también cuero artificial, en forma de cuero liso, cuero tipo napa o cuero tipo gamuza, comestibles y cosméticos, y en particular sustratos textiles tales como fibras, hilos, materiales de punto, tejidos, no tejidos y prendas confeccionadas que consisten de poliéster, poliéster modificado, tela de mezcla de poliéster, materiales celulósicos tales como algodón, tela de mezcla de algodón, yute, lino, cáñamo y ramio, viscosa, lana, seda, poliamida, tela de mezcla de poliamida, poliacrilonitrilo, triacetato, acetato, policarbonato, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), tejido mixto como, por ejemplo, tejido mixto de poliéster/poliuretano (por ejemplo, Lycra®), tejido mixto de  
25 polietileno-polipropileno, microfibras de poliéster y tejido de fibra de vidrio.

Los sustratos pueden ser opcionalmente pretratados y/o previamente recubiertos; por ejemplo, las láminas plásticas pueden tratarse con descarga de corona antes de la aplicación o recubrirse previamente con un imprimador.

30 Entre los plásticos deben resaltarse principalmente policarbonato, polietileno, por ejemplo PE, HDPE, LDPE, polipropileno, por ejemplo PP, PP orientado (OPP), PP orientado biaxialmente (BOPP), poliamida, por ejemplo Nylon®, y tereftalato de polietileno (PET).

Sustratos preferidos son papel, principalmente papel de periódico, cartón, cartulina, láminas que contienen poliéster, láminas que contienen polietileno y láminas que contienen polipropileno así como vidrio. Las láminas plásticas también pueden ser metalizadas opcionalmente.

35 Tintas de impresión de acuerdo con la presente invención para procesos de impresión pueden comprender sustancias (G) adicionales, habituales principalmente para tintas de impresión acuosas y en la industria de impresión y de lacas. Pueden mencionarse agentes de conservación, por ejemplo 1,2-benzisotiazolin-3-ona (comercialmente disponible como marcas Proxel de Avecia Lim.) y sus sales de metales alcalinos, glutaraldehído y/o tetrametilolacetilendiurea, Protectols®, antioxidantes, desgasificantes/antiespumantes como por ejemplo  
40 acetilendiol y pueden al mismo tiempo presentar también un efecto de dispersión, reguladores de la viscosidad, agentes de flujo, humectantes (por ejemplo, en las preparaciones de colorantes pueden estar contenidos surfactantes con efecto humectante a base de alcoholes grasos u oxoalcoholes etoxilados o propoxilados, copolímeros en bloque de óxido de propileno – óxido de etileno, etoxilados de ácido oleico o alquilfenoles, étersulfatos de alquilfenol, alquilpoliglicósidos, fosfonatos de alquilo, fosfonatos de alquilfenilo, fosfatos de alquilo, fosfatos de alquilfenilo o preferiblemente copolímeros de poliétersiloxano, principalmente 2-(3-  
45 hidroxipropil)heptametiltrisiloxanos alcoxilados, que por lo regular tienen un bloque de 7 a 20, preferentemente 7 a 12, unidades de óxido de etileno y un bloque de 2 a 20, preferentemente 2 a 10 unidades de óxido de propileno y en cantidades de 0,05 a 1 % en peso), agentes antiensamamiento, mejoradores de lustre, lubricantes, mejoradores de  
50 adhesión, agentes de impedimento de piel, agentes de opacamiento, emulsionantes, estabilizadores, agentes hidrófugos, aditivos de protección ante la luz, mejoradores de textura, agentes antiestáticos, bases como, por ejemplo, trietanolamina o ácidos, especialmente ácidos carboxílicos como, por ejemplo, ácido láctico o ácido cítrico para regular el valor de pH. Si estos agentes son parte componente de las tintas de impresión de la invención para el proceso de impresión, su cantidad total por lo regular es de 2 % en peso, principalmente 1 % en peso, respecto del  
55 peso de las preparaciones colorantes según la invención y principalmente de las tintas de impresión de la invención para procesos de impresión.

Como compuestos (G) también son concebibles copolímeros de estireno-acrilato los cuales son copolímeros que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres los cuales pueden contener como monómeros incorporados

5 (i) al menos un monómero vinilaromático, preferiblemente seleccionado del grupo que se compone de estireno y alfa-metilestireno, particularmente preferible estireno,

(ii) ácido acrílico o ácido metacrílico, preferible ácido acrílico, así como

(iii) opcionalmente al menos un éster de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> del ácido acrílico o ácido metacrílico, designado en este documento como ácido (met)acrílico, preferiblemente ácido acrílico.

10 (iv) opcionalmente otros monómeros mencionados en los puntos (i) a (iii), los cuales son polimerizables por radicales libres, preferiblemente 2-hidroxietil(met)acrilato, acrilonitrilo, acrilamida.

Monómeros (iii) preferidos son acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de n-butilo.

Los copolímeros de este tipo pueden tener un peso molecular M<sub>w</sub> promedio en número, determinado por cromatografía de permeación en gel en THF como solvente y poliestireno como estándar, de 1.000 a 1.500.000.

15 Usualmente están estructurados tal como sigue:

Monómeros (i): 20-80 % en peso de estireno y/o alfa-metilestireno

Monómeros (ii): 1-45 % en peso de ácido acrílico y 0-10 % en peso de ácido metacrílico y

Monómeros (iii): 0-30 % en peso de acrilato de n-butilo, 0-30 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo.

20 Se prefieren copolímeros de este tipo que pueden obtenerse mediante polimerización en masa y polimerización en emulsión. Particularmente preferible mediante polimerización en masa.

Las tintas de impresión de la invención para procesos de impresión pueden contener además otro fotoiniciador que no es igual al fotoiniciador (E), el cual puede emplearse en la preparación de la dispersión acuosa de la invención, pero se selecciona de los fotoiniciadores mencionados con anterioridad.

25 En una modalidad de la presente invención las tintas de impresión de la invención para métodos de impresión tienen una viscosidad dinámica en el rango de 10 a 2000 mPa·s, preferible 10 a 1000 mPa·s, particularmente preferible 10 a 500 mPa·s, y muy particularmente preferible 10 a 150 mPa·s, medida a 23°C según DIN 53018.

Para ajustar la viscosidad puede requerirse adicionan a la tinta de impresión un espesante para ajuste de viscosidad.

30 En una modalidad de la presente invención la tensión superficial de las tintas de impresión de la invención para procesos de impresión es de 25 a 70 mN/m, principalmente 30 a 60 mN/m, medida a 25°C según DIN 53993.

En una modalidad de la presente invención el valor de pH de las tintas de la invención para procesos de impresión se encuentra en 5 a 10, preferentemente en 7 a 10.

35 Tintas de impresión según la invención para procesos de impresión muestran en total propiedades de aplicación ventajosas en total, buen comportamiento de secado y producen imágenes impresas de alta calidad, es decir de alto brillo y profundidad de tono, y también de alta resistencia al frote en seco, a la luz, al agua y al frote en mojado. Son particularmente adecuados para imprimir sobre papel raso y no raso así como cartulina y láminas de PE/PP/PET. Una ventaja particular de las tintas de la invención consiste en que estas muestran una re-disolución mejorada de residuos de tintas que se adhieren sobre rodillos o placas de impresión que provienen de un procedimiento de impresión precedente o también pueden secarse después de interrumpir la operación de impresión. Una redisolución mejorada de este tipo es ventajosa principalmente, pero no solamente, al imprimir según el proceso de impresión en relieve. Otro aspecto de la presente invención es un método para preparar tintas de impresión según la invención para procesos de impresión. El método de la invención para preparar tintas de impresión para procesos de impresión se caracteriza porque al menos una dispersión acuosa de la invención, agua y opcionalmente al menos una sustancia adicional (G) se mezclan entre sí, por ejemplo en uno o varios pasos.

40

Como técnicas de mezclado adecuados pueden mencionarse, por ejemplo, agitación y sacudimiento intenso así como la dispersión, por ejemplo, en molinos de esferas o molinos de esferas con agitación.

El orden de la adición al mezclar la dispersión acuosa de la invención, agua, opcionalmente (C), opcionalmente (D), opcionalmente (E), opcionalmente (F) y opcionalmente (G) no es crucial per se.

- 5 De esta manera, en una variante preferida de la presente invención es posible que primero se sintetice al menos un poliuretano (A), después se disperse con pigmento (B) y después se mezcle con uno o varios de los aditivos deseados adicionalmente (A), (C), (D), (E), (F) y/o (G) y antes o después de mezclar con agua.

10 En una variante de la presente invención es posible que se sintetice primero al menos un poliuretano (A), después se disperse con pigmento (B) y después se mezcle con uno o varios de los aditivos deseados (C), (D), (E), (F) y/o (G) y antes o después de mezclar se diluya con agua.

En otra variante de la presente invención se sintetiza (a) al menos un poliuretano (A) y al menos un poliuretano (D), después se mezcla con inhibidor de polimerización (C) y se dispersa con (B), se diluye con agua y se mezcla opcionalmente con uno o varios de los aditivos deseados (E), (F) y/o (G).

15 En otra variante de la presente invención se sintetiza al menos un poliuretano (A) en presencia de inhibidor de polimerización (C) y se dispersa después con pigmento (B) y al menos uno de los aditivos deseados poliuretano (D) así como (E), (F) y (G).

En otra variante de la presente invención se sintetiza al menos un poliuretano (A) y al menos un poliuretano (D) en presencia de inhibidor de polimerización (C) y se dispersa después con pigmento (B) y al menos uno de los aditivos deseados (E), (F) y (G).

20 En otra variante es posible que primero se sintetice al menos un copolímero de estireno-acrilato (G), después se disperse con pigmento (B) y después se mezcle con al menos un poliuretano (A) así como opcionalmente con uno o varios aditivos deseados (C), (D), (E) y/o (F) y se diluye con agua antes o después de mezclar con agua.

25 Otro aspecto de la presente invención es un método para imprimir sustratos planos o tridimensionales, preferiblemente planos de acuerdo con un proceso de impresión seleccionado del grupo compuesto de impresión offset, impresión en relieve, impresión flexográfica, impresión de fotograbado e impresión en huecograbado usando al menos una tinta de impresión de la invención. En una variante preferida del proceso de impresión de la invención se imprime al menos una tinta de impresión de la invención sobre un sustrato y se trata a continuación con radiación actínica.

30 Procesos de impresión en los que pueden emplearse las tintas de impresión de la invención son impresión de offset, impresión en relieve, impresión flexográfica, impresión de fotograbado e impresión en huecograbado, particularmente preferible impresión flexográfica e impresión de fotograbado.

35 En los procesos de impresión llamados mecánicos como impresión de offset, impresión en relieve, impresión flexográfica o impresión de huecograbado la tinta de impresión se transfiere al material de imprimir mediante una placa de impresión o molde de impresión provistos con tinta de impresión. Las tintas de impresión para estas aplicaciones comprenden solventes, colorantes, aglutinantes así como opcionalmente aditivos diferentes. Los aglutinantes sirven para formar la película de color y el anclamiento de los componentes como, por ejemplo, pigmentos o materiales de carga en la película de color. Según la consistencia las tintas de impresión para estas aplicaciones contienen usualmente entre 10 y 50 % en peso de aglutinante.

40 Las lacas de impresión se aplican ya sea como imprimación sobre el material de imprimir (llamados "imprimadores") o bien se transfieren después de la operación de impresión como recubrimiento sobre el material de imprimir. Las lacas de impresión se emplean, por ejemplo, para proteger la imagen impresa, para mejorar la adhesión de las tintas de impresión sobre el material de imprimir o para propósitos estéticos. Se aplican usualmente en línea por medio de una unidad de aplicación de laca sobre la máquina de impresión.

45 Las lacas de impresión no contienen colorantes pero aparte de esto tienen por lo regular una composición similar a las tintas de impresión.

Tintas de impresión para procesos de impresión mecánicos comprenden las llamadas tintas de impresión pastosas de alta viscosidad para impresión offset e impresión de alto relieve y también las que se conocen como tintas de impresión fluidas de viscosidad comparativamente baja para impresión flexográfica e impresión en huecograbado.

50 En una modalidad preferida de la presente invención el proceso de impresión flexográfica puede efectuarse por ejemplo de tal manera que el sustrato a recubrir, opcionalmente pre-tratado se imprime en estaciones de impresión



individuales sucesivamente con tintas de impresión según la invención pigmentadas de diferente manera. Entre las estaciones de impresión individuales se efectúa preferiblemente un secamiento al menos parcial, particularmente preferible un secamiento total.

5 Se prefiere que las estaciones de impresión individuales más las estaciones de secamiento están dispuestas alrededor de un rodillo central, pero también es posible transportar el sustrato en cada estación de impresión individual por deflectores respectivamente por un rodillo.

La imagen impresa terminada se seca después de pasar todas las estaciones de impresión y cura totalmente con radiación de electrones.

10 Las tintas de impresión y las lacas de impresión de la invención pueden comprender opcionalmente otros aditivos y auxiliares. Ejemplos de aditivos y auxiliares son materiales de carga como carbonato de calcio, hidrato de óxido de aluminio silicato de aluminio y óxido de magnesio. Las ceras incrementan la resistencia al frote y sirven para el incremento de la capacidad de deslizamiento.

Ejemplos son principalmente ceras de polietileno, ceras de polietileno oxidados, ceras de petróleo o cera ceresina. Las amidas de ácido graso pueden emplearse para incrementar la tersura de la superficie.

15 Los plastificantes sirven para la elasticidad de la película secada. Ejemplos son ésteres de ácido ftálico como ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de dioctilo, citratos o adipatos. Para dispersar los pigmentos pueden emplearse agentes auxiliares de dispersión. En las tintas de impresión líquidas o las lacas de impresión de la invención puede prescindirse ventajosamente de los promotores de adhesión, sin que por esto deba excluirse el uso de promotores de adhesión. La cantidad total de todos los aditivos y auxiliares usualmente no sobrepasa 20 % en peso respecto de la suma de todos los componentes y es preferible de 0-10 % en peso.

20 El espesor de la capa, con la cual se aplican las tintas de impresión según la invención sobre el sustrato, difieren según el proceso de impresión y pueden ser, por ejemplo, hasta 10  $\mu\text{m}$ , preferible de 0,1 a 8  $\mu\text{m}$ , particularmente preferible de 0,2 a 7  $\mu\text{m}$ , muy particularmente preferible de 1 a 5  $\mu\text{m}$  y principalmente de 1 a 4  $\mu\text{m}$ .

25 Para impresión en relieve/impresión flexográfica son típicamente espesores de capa de tintas de impresión de 2 -4  $\mu\text{m}$ , para impresión offset de 1 - 2  $\mu\text{m}$ , para impresión de huecograbado de 2 - 8  $\mu\text{m}$  y para impresión serigráfica de 20 - 30  $\mu\text{m}$ .

30 Las tintas de impresión según la invención para procesos de impresión pueden curar mediante radiación actínica; por ejemplo, radiación actínica adecuada con un rango de longitud de onda de 200 nm a 450 nm. Por ejemplo es adecuada la radiación actínica con una energía en el rango de 70 mJ/cm<sup>2</sup> a 2000 mJ/cm<sup>2</sup>. La radiación actínica puede aplicarse convenientemente, por ejemplo, de manera continua o en forma de destellos.

35 Una modalidad preferida de la presente invención representa realizar el curado de las tintas de impresión mediante radiación electrónica en equipos adecuados de destellos electrónicos, por ejemplo con una energía en el rango de 70 a 300 keV, preferible 150 a 200 keV. Representa una ventaja de la realización del curado mediante radiación electrónica que las tintas de impresión curadas de esta manera tienen por lo regular una resistencia mejor al frote que las tintas de impresión que se curan con luz-UV.

En el caso de realizar el curado por medio de radiación electrónica, la tinta de impresión según la invención preferentemente no contiene fotoiniciador (E). Esto tiene la ventaja de que en tal caso no quedan en el recubrimiento componentes de fotoiniciadores que hayan sido generados por la radiación. Esto es principalmente ventajoso si los recubrimientos se prevén para un contacto con productos alimenticios.

40 La distancia de los equipos de destellos electrónicos para la superficie de impresión está entre 1 y 100 cm, preferentemente 5 a 50 cm.

Obviamente también pueden emplearse varias fuentes de radiación para el curado con el fin de lograr la dosis de radiación requerida para el curado óptimo.

45 En una modalidad de la presente invención puede secarse en etapa intermedia después de imprimirse y antes del tratamiento con radiación actínica, por ejemplo térmicamente o con radiación IR. Son adecuadas, por ejemplo, temperaturas en el rango de 30 a 120°C por un lapso de tiempo en el rango de 10 segundos hasta 24 horas, preferiblemente de uno a 30 minutos, particularmente preferible hasta 5 minutos. Como radiación IR es adecuada, por ejemplo, una radiación IR en un rango de ondas arriba de 800 nm. Los aparatos para el secado intermedio son, por ejemplo, cabinas de secado o cabinas de secado al vacío para secamiento intermedio, además de lámparas IR.

El calor desarrollado durante la acción de la radiación actínica puede actuar de tal manera que seca en etapa intermedia.

5 Las tintas de impresión según la invención y las impresiones que se producen usando las tintas de la invención, también pueden curar, no obstante, térmicamente, o sea con o sin la acción de radiación actínica. De esta manera es posible, secando a temperaturas en el rango de 25 a 150°C, preferible 100 a 150 °C, particularmente preferible 120 a 150 °C fijar impresiones que se producen usando tintas de impresión según la invención.

10 La radiación también puede realizarse, en una modalidad preferida, excluyendo oxígeno o atmósfera empobrecida de oxígeno, por ejemplo a una presión parcial de oxígeno de menos de 18 kPa, preferible 0,5 – 18 kPa, particularmente preferible 1 - 15 kPa, muy particularmente preferible 1 a 10 kPa y principalmente 1 - 5 kPa, o en atmósfera de gas inerte. Como gases inertes son adecuados preferentemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono, vapor de agua o gases de combustión. La disminución de la presión parcial de oxígeno también puede efectuarse disminuyendo la presión ambiental.

15 Una modalidad preferida de la presente invención representa en un primer paso preparar primero un concentrado de pigmento mediante dispersión de al menos un poliuretano (A) según la invención y al menos de un pigmento (B); el concentrado de pigmento se mezcla en un segundo paso adicionando un copolímero de estireno-acrilato, tal como se describe en el punto (G), como un aglutinante que no es curable por radiación, a una tinta de impresión sencilla. Esta puede entonces, en un tercer paso, mezclarse adicionando los componentes (C), (D), (F) y/o (G) a la tinta de impresión propiamente dicha, la cual se aplica cura en un cuarto paso sobre el sustrato deseado y en un quinto paso se cura por medio de radiación electrónica.

20 También es posible preparar primero un concentrado de pigmento en un primer paso mediante dispersión de al menos un copolímero estireno-acrilato, tal como se describe en el punto (G), y al menos de un pigmento (B), el cual se mezcla en un segundo paso adicionando al menos un poliuretano de la invención (A) a una tinta de impresión sencilla. Este puede mezclarse luego, en un tercer paso, adicionando los componentes (C), (D), (F) y/o (G) a la tinta de impresión propiamente dicha, la cual se aplica en un cuarto paso sobre el sustrato deseado y cura por medio de rayos electrónicos en un quinto paso.

Según otra modalidad de la presente invención, es posible combinar en un set al menos dos, preferiblemente al menos tres diferentes tintas de impresión según la invención para procesos de impresión, en cuyo caso las diferentes tintas de impresión según la invención contienen respectivamente diferentes pigmentos con diferente color, respectivamente.

30 La invención se ilustra mediante ejemplos de trabajo.

Comentarios preliminares generales:

El contenido de NCO se monitoreó mediante titulación según DIN 53185.

El grado de envoltura de los pigmentos según la invención se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión con técnica de fractura por congelación.

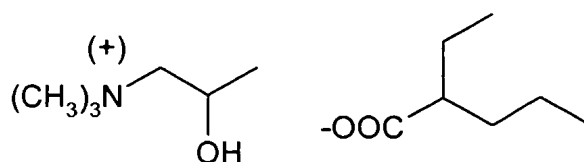
35 Contenido de sólido: Los datos en % se refieren en el marco de la presente invención siempre a % en peso. Los contenidos de sólido se averiguan en el contexto de la presente invención siempre mediante secado por 30 minutos a 150°C. La viscosidad dinámica se determinó respectivamente a temperatura ambiente.

I. Preparación de pigmentos al menos parcialmente envueltos según la invención

I.1. Preparación de poliuretano según la invención

40 I.1.1 Preparación de diisocianato (a.1), que contiene grupos de alofanato y dobles enlaces C-C

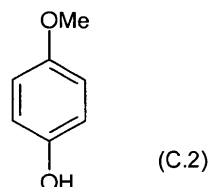
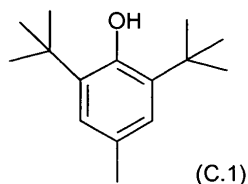
Se procedió según EP 1 144 476 B1, ejemplo 1.1. En un matraz con agitación se mezclaron hexametildiisocianato (HDI) (a.1.1), con cobertura de nitrógeno, con acrilato de 2-hidroxietilo y se calentó a 80°C. Se adicionaron 200 ppm en peso de hexanoato de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxipropil)amonio-2-etilo



5 y después se elevó la temperatura durante una media hora a 120°C. Después se mantuvo la mezcla de reacción generada a 120 °C mientras se seguía revolviendo hasta un contenido de NCO de 25 % en peso, determinado mediante titulación, respecto de toda la mezcla de reacción. La reacción se detuvo adicionando 250 ppm en peso de fosfato de di-(2-etilhexilo), respecto de (a.1.1). La mezcla obtenida de esta manera se liberó de HDI no convertido en el evaporador de capa delgada a 135°C y 2,5 mbar. El diisocianato (a.1) obtenido de esta manera tenía un contenido de NCO de 15 % en peso, una viscosidad dinámica de 1200 mPa·s a 23°C. El contenido residual de HDI estuvo por debajo de 0,5 % en peso. La densidad de enlaces dobles C-C fue de 2 enlaces dobles C-C por molécula.

#### I.1.2 Reacción de (a.1) en poliuretano (A.2) de la invención

10 63,1 g de un poliesterdiol con un peso molecular  $M_w$  de 800 g/mol, preparado mediante policondensación de ácido isoftálico, ácido adípico y 1,4-dihidroxi metilciclohexano (mezcla de isómeros) en una proporción molar de 1 : 1 : 2, se calentaron a 120°C. El material fundido generado se envasó en un reactor de 2 L, el cual estaba equipado con un mezclador, condensador de reflujo, tubo de entrada de gas y embudo de goteo, y se calentó bajo nitrógeno a 130°C. Una vez estuvo presente el poliesterdiol como un material fundido transparente, revolviendo se enfrió a 80°C. Después se adicionaron 8,2 g de neopentilglicol y 26,8 g de ácido 2,2-dimetilpropiónico así como 0,3 g de inhibidor de polimerización (C.1) y 0,15 g de inhibidor de polimerización (C.2) y después se enfrió a 60°C.



20 Después se adicionaron 297,5 g de tetrahidrofurano (THF), 185,6 g de diisocianato (a.1) y 13,7 g de hexametilendiisocianato (HDI) (a.2.1). A continuación se añadieron 5,95 g de trietilamina (2 % en peso), respecto de toda la fracción sólida) y se revolvió a 60°C, hasta que el contenido de NCO determinado mediante de titulación se redujo a 0,7 % en peso. Después, con ayuda de un baño de hielo se enfrió a temperatura ambiente y la reacción se detuvo adicionando 16,8 g de dietanolamina, disueltos en 16,8 g de THF. A continuación se neutralizaron los grupos ácidos con 20,2 g de trietilamina, disueltos en 20,2 g de THF. Finalmente, a la solución de polímero en tetrahidrofurano se añadieron 1004 g de agua y se retiró el solvente orgánico al vacío. La densidad de enlaces dobles del polímero obtenido de esta manera A.2 ( $M_n = 3400$  g/mol;  $M_w = 13300$  g/mol) fue de 1.92 mol de enlaces dobles /kg de poliuretano. La dispersión acuosa mostró un contenido de sólidos de 28.9 %. La temperatura de transición vítrea del poliuretano fue de 23 °C.

#### 1.2. Preparación de dispersiones acuosas según la invención de pigmentos al menos parcialmente envueltos, ejemplo 1

30 Las dispersiones acuosas de la invención se prepararon en un equipo de agitación (Skandex) con 60 g de esferas de vidrio (diámetro 0,25 - 0,5 mm). Las formulaciones se recopilan en la Tabla 1. Después de introducir los ingredientes y las esferas de vidrio en el Skandex, la mezcla resultante se agita a 4000 rpm por 30 min/kg.

Se obtuvieron dispersiones acuosas de pigmento según la invención WP.1 y WP.2 (Tab. 1).

Tabla 1 Ingredientes y parámetros de formulación para concentrado de pigmento según la invención WP.1 y WP.2

Ingredientes	WP.1	WP.2 (Comparación)
JONCRYL® HPD 296 (35.5 %)	-	32,4
A.2 (28.9 %)	38,1	-
Tego® Foamex 810	0,5	0,5
Agua	17,4	21,1
Pigmento	44,0	46,0
Proporción pigmento/aglutinante	4:1	4:1
Contenido de pigmento % en peso	44,0	46,0

(continuación)

Ingredientes	WP.1	WP.2 (Comparación)
Potencia (W)	400	700
Temperatura (°C)	30	40
Viscosidad (mPa.s)		
Husillo #3/ velocidad 6	1540	300

Las cantidades de los ingredientes se indican en g.

5 Joncryl HPD296 es un agente de dispersión de pigmento de alto desempeño con muy buenas características de molienda. Representa una formulación optimizada de oligómeros estireno-acrilato con aditivos poliméricos.

Foamex de Tego es un antiespumante convencional que destruye las burbujas de aire que aparecen a altas fuerzas de corte.

El pigmento utilizado fue un azul de ftalocianina de cobre de BASF (PB 15.3).

Ejemplo de formulación 2: Preparación de tintas de impresión a partir de concentrados de pigmento WP.1 y WP.2

10 Mezclando los concentrados de pigmento con aditivos y, opcionalmente, con un fotoiniciador se prepararon las tintas de impresión de la presente invención PT.1 y PT.2. El producto comparativo utilizado fue una tinta de impresión PT.3 sin poliuretano curable con radiación (Tabla 2).

Tabla 2. Parámetros de formulación y propiedades de los concentrados de pigmento acuosos según la invención PT.1 y PT.2 y PT.4 así como de la tinta de impresión comparativa PT.3.

Ingredientes	PT.1	PT.2	PT.3	PT.4
Concentrado de pigmento	WP.1 34.1	WP.1 34.1	WP.2 32.6	WP.2 32.6
JONCRYL® 2647	-	-	61.4	-
A.2 (28.9 %)	59.9	59.9	-	61.4
JONCRYL® WAX 35	5.0	5.0	5.0	5.0
TegoWet® 500	1.0	1.0	1.0	1.0
Darocur® 1173 (fotoiniciador)	1.73	-	-	1.73
Viscosidad (mPa.s)	120	120	355	125

15 Las cantidades de los ingredientes se indican en g.

Joncryl 2647 es un aglutinante polimérico convencional (dispersión de estireno-acrilato) para procesos de impresión flexográfica y fotograbado. No es curable con radiación y no se auto-reticula. La función del aglutinante es fijar los constituyentes de la formulación sobre el sustrato.

20 TegoWet es un agente humectante que asegura una humidificación mejor de la formulación sobre los sustratos recubiertos o sustratos no absorbentes.

Joncryl Wax 35 es una emulsión de cera de polietileno que mejora la resistencia al frote de los sustratos impresos.

Resistencias al frote de las tintas de impresión impresas del ejemplo de formulación 2

25 Las tintas de impresión de la invención PT.1 y PT.2 y PT.4 así como la tinta de impresión comparativa PT.3 fueron impresas (140 L/l) en tarjetas de prueba de opacidad Leneta 2A (cartulina).

5 Las tintas de impresión PT.1 y PT.4 que comprenden un fotoiniciador fueron fijadas por exposición a radiación actínica. La tinta de impresión PT. 2 no contenía ningún fotoiniciador y fue fijada simplemente térmicamente por exposición a radiación actínica y por consiguiente calor inducido. En ambos casos, el resultado fue una reticulación covalente de los enlaces dobles del poliuretano curable con radiación. La tinta líquida comparativa PT.3 no contenía poliuretano curable con radiación ni fotoiniciador y por consiguiente fue fijada solo por secado físico (un minuto a 60°C).

10 La irradiación con radiación actínica fue efectuada utilizando un irradiador de UV M40-2-Tr-SS de la empresa IST con dos radiadores de UV diferentes (galio M400 U1A y mercurio M400 U1). Los sustratos estuvieron expuestos dos veces a una unidad de exposición UV a una velocidad de 5 metros por minuto y se generó una energía de 650 mJ/cm<sup>2</sup> cada vez.

15 De esta manera se obtuvieron los sustratos impresos de la invención S.1 y S.2 y S.4 (tintas de impresión PT.1 y PT.2 y PT.4) así como el sustrato comparativo S.3 (PT.3), para los cuales se determinó después la resistencia al frote (en seco). Esto fue efectuado frotando una tira de algodón sobre el sustrato impreso 200 veces utilizando un aparato de prueba SATRA (de SATRA) y se evaluó subsecuentemente el grado de remoción por frotamiento a través de una inspección visual. El grado de remoción por frotamiento se reporta como el porcentaje de recubrimiento que permanece (Tabla 3).

Tabla 3. Resistencias al frote de sustratos S.1-S.2 y S.4 impresos de conformidad con la presente invención y del sustrato comparativo S.3

Sustrato	Tinta de impresión	Curado	Resistencia al frote en seco
S.1	PT.1	Fijación inducida por UV	95
S.2	PT.2	Fijación térmica	90
S.3	PT.3	Secado físico	50
S.4	PT.4	Fijación inducida por UV	90

20 Se reconoce que la tinta de impresión PT.3 que no utiliza poliuretano (A) para preparar el concentrado de pigmento ni como aglutinante, ofrece la menor resistencia al frote.

Puede ser una modalidad de la presente invención utilizar el poliuretano (A) como aglutinante por lo menos cuando el pigmento está disperso con un agente de dispersión convencional (concentrado de pigmento WP.2 y tinta de impresión PT.4)

25 Se da preferencia particular a una modalidad de la presente invención en donde el poliuretano (A) se utiliza para dispersar el pigmento y envolverlo al menos parcialmente, independientemente de qué aglutinante se utiliza para preparar la tinta de impresión. Esta modalidad da buenos resultados en el curado meramente térmico (PT.2), pero puede ser mejorado adicionalmente utilizando el curado UV (PT.1). El curado por haces de electrones es particularmente preferido.

30 En una modalidad particularmente preferida de la presente invención, un poliuretano (A) es utilizado tanto en la dispersión del pigmento, como aglutinante para preparar la tinta de impresión. Esta modalidad da buenos resultados en curado puramente térmico, pero puede ser todavía mejorado mediante la utilización de curado UV en presencia de fotoiniciadores (PT.1). Se da preferencia particular al curado por haces de electrones, en cuyo caso preferentemente también es posible prescindir de los fotoiniciadores.

35 I.3.1. Preparación de dispersiones acuosas de pigmentos al menos parcialmente envueltos, ejemplo con WP.3

Una dispersión acuosa se homogenizó mediante Dispermat a 6000 rpm durante 10 minutos. A continuación el homogenizado se mezcló en un molino de esferas (Dispermat SL) con 100 g de esferas de circonio (diámetro 0,8 - 1,0 mm) y se procesó a 32°C por 30 minutos (potencia de bomba 788 Watt).

Se obtuvo el concentrado de pigmento acuoso WP.3 (Tab. 4).

40 Tabla 4. Ingredientes para concentrado de pigmento acuoso WP 3

Ingredientes	WP.3
JONCRYL® HPD 296 (35.5 %)	32,8
Tego® Foamex 810	0,5
Agua	22,6
Pigmento negro (Printex 55 Fluffy)	44,1
Viscosidad (mPa.s), husillo #3 velocidad 12	7000

1.3.2. Preparación de tintas de impresión a partir del concentrado de pigmento WP.3

Mezclando el concentrado de pigmento WP.3 con aditivos se preparó la tinta de impresión PT.5 según la invención.

5 Tabla 5. Parámetros de receta y propiedades de la tinta de impresión acuosa de la presente invención PT.5.

Ingredientes	PT.5
Concentrado de pigmento WP.3	40,0
A.2 (25.1 %)	52,0
JONCRYL® WAX 35	5,0
Tego Foamex 1488	0,5
Espesante	3,0
Viscosidad (tiempo de salida DIN 4; segundos)	22

Las cantidades de los ingredientes se indican en g.

1.3.3. Resistencia al frote de las tintas de impresión PT.5 impresas

10 La tinta de impresión de la invención PT.5 fue impresa flexográficamente a 70 L/l a 200 m/min en polietileno recientemente tratado con corona (4000 watts)

En la configuración sin curado por haces de electrones (fijación térmica), los sustratos impresos fueron térmicamente fijados con ayuda de una estación de secado (60°C) colocada en rodillo de impresión y un ducto de secado abierto. En la configuración con curado con haces de electrones, el fijado térmico es seguido por curado con haces de electrones (curador con haces de electrones EZCure® de la empresa ESI, dosis de energía 30 kGy).

15 De esta manera se obtuvo el sustrato impreso S.5 de acuerdo con la invención (tinta de impresión PT.5, con curado por haces de electrones) así como el sustrato comparativo S.6 (tinta de impresión PT.5 con fijado térmico) para los cuales se determinó la resistencia al frote (mojado). Para esto se frotó 200 veces sobre el sustrato impreso una tira de algodón empapada en agua con ayuda de un equipo de ensayo SATRA (empresa SATRA) y a continuación se evaluó ópticamente el grado de remoción. El dato del grado de remoción se efectuó en porcentaje del recubrimiento  
20 que quedaba (Tab. 6). El sustrato de comparación mostró una remoción completa por fricción después de solo 5 ciclos de frote.

Tabla 6. Resistencias al frote de sustrato S.5 impreso según la invención y de sustrato comparativo S.6.

Sustrato	Tinta de impresión	Curado	Resistencia al frote mojado
S.5	PT.5	Curado por haz de electrones	80
S.6	PT.5	Fijado térmico	0

## REIVINDICACIONES

1. Uso de dispersiones acuosas que contienen al menos un poliuretano (A), al menos un pigmento (B) y además al menos un inhibidor de polimerización (C), en cuyo caso el, al menos uno, poliuretano (A) envuelve al menos parcialmente al, al menos uno, pigmento (B) y en cuyo caso el poliuretano (A) puede obtenerse mediante reacción de

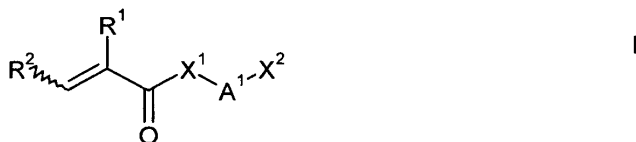
(a) 15 a 70 % en peso de di- o polisocianato que contiene en promedio 1 a 10 grupos de alofanato y en promedio 1 a 10 enlaces dobles C-C por molécula, y opcionalmente

(b) 0 a 60 % en peso de otro di- o polisocianato, con

(c) 5 a 50 % en peso de compuesto con al menos dos grupos capaces de reaccionar con isocianato, en cuyo caso los datos en % en peso se refieren a todo el poliuretano (A),

en tintas de impresión para procesos de impresión seleccionados del grupo de impresión en offset, impresión en relieve, impresión flexográfica, impresión de fotograbado e impresión de huecograbado.

2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque el di- o polisocianato (a) se prepara haciendo reaccionar al menos un di- o polisocianato (a1) con al menos un compuesto de la fórmula general I



Donde las variables se definen como sigue:

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  son iguales o diferentes e independientemente entre sí se seleccionan de hidrógeno y alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ ,

$\text{X}^1$  se selecciona de oxígeno y  $\text{N}-\text{R}^3$ ,

$\text{A}^1$  se selecciona de alquileo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ , sin sustituir o mono- o polisustituido con alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , fenilo o O-alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , en cuyo caso en el alquileo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  uno o varios grupo  $\text{CH}_2$  no adyacentes pueden estar remplazados por oxígeno;

$\text{X}^2$  se selecciona de hidroxilo y  $\text{NH}-\text{R}^3$ ,

$\text{R}^3$  es igual o diferente y se selecciona de hidrógeno, alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  y fenilo.

3. Uso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque al menos un compuesto con al menos dos grupos (c) capaces de reaccionar con isocianato se selecciona de ácidos 1,1,1-trimetilol-alquil( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-carboxílicos, ácido cítrico, ácidos 2,2-dimetilol-alquil( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-carboxílicos, ácidos 2,2-dimetilol-alquil( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-sulfónicos, poli-alquilen( $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$ )-glicoles en promedio con 3 a 300 unidades de óxido de alquileo de  $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$  por molécula, poliaminas hidrofílicas con grupos  $\text{COOM}$  o  $\text{SO}_3\text{M}$ , donde M se selecciona de iones de metal alcalino e iones de amonio, poliesterdioles que pueden prepararse mediante policondensación de al menos un diol alifático o cicloalifático con al menos un ácido dicarboxílico alifático, aromático o cicloalifático.

4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además al menos un poliuretano (D) que puede obtenerse mediante reacción de di- o polisocianato (b) con el compuesto que tiene al menos dos grupos (c) capaces de reaccionar con isocianato.

5. Uso según la reivindicación 4, caracterizado porque el pigmento (B) está parcialmente envuelto con poliuretano (D).

6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el poliuretano (A) tiene una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de máximo  $60^\circ\text{C}$ .

7. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la dispersión acuosa contiene al menos un fotoiniciador (E).

8. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la dispersión acuosa es curada en ausencia de un fotoiniciador (E) mediante radiación por electrones.
9. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el poliuretano (A) se prepara mediante reacción de
- 5 (a) 15 a 70 % en peso de di- o polisocianato que contiene en promedio 1 a 10 grupos de alofanato y en promedio 1 a 10 enlaces dobles C-C por molécula, y opcionalmente
- (b) 0 a 60 % en peso de otro di- o polisocianato, con
- (c) 5 a 50 % en peso de compuesto que tiene al menos dos grupos capaces de reaccionar con isocianato y
- (d) opcionalmente al menos un compuesto de la fórmula general I,
- 10 donde los datos en % en peso se refieren a todo el poliuretano (A).
10. Método para imprimir sustratos, caracterizado porque se imprime un sustrato con una tinta de impresión tal como se describe en la reivindicación 1 con un proceso de impresión seleccionado del grupo que se compone de impresión en offset, impresión en relieve, impresión flexográfica, impresión de fotograbado e impresión de huecograbado.
- 15 11. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque el sustrato se selecciona del grupo que se compone de papel, cartón, cartulina, láminas que contienen poliéster, láminas que contienen polietileno, y láminas que contienen polipropileno, vidrio.
12. Método según una de las reivindicaciones 10 a 11, caracterizado porque el curado de las tintas de impresión que no contienen fotoiniciador se realiza mediante radiación de electrones en equipos de destellos electrónicos con una
- 20 energía de 70 a 300 keV.