

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 967**

51 Int. Cl.:

C09D 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2009 E 09783449 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2342296**

54 Título: **Procedimiento para la impresión de sustratos**

30 Prioridad:

02.10.2008 EP 08165720

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

05.11.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRUCHMANN, BERND;
SCHÖNFELDER, DANIEL;
DIETSCHKE, FRANK;
WAGNER, EVA;
FEUERHAKE, ROBERT y
KACZUN, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 427 967 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la impresión de substratos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la impresión de substratos con una tinta de imprenta o un esmalte de imprenta, que comprende al menos disolventes y agentes aglutinantes, tratándose de un poliol de polieteramina en el caso de al menos uno de los agentes aglutinantes.

En los denominados procedimientos de impresión mecánicos, como impresión offset, impresión en relieve, impresión flexográfica, impresión en huecograbado o serigrafía, la tinta de imprenta se transfiere al material a imprimir a través del contacto de un molde de impresión provisto con tinta de imprenta, a modo de ejemplo una placa de impresión. Las tintas de imprenta para estas aplicaciones comprenden habitualmente disolventes, colorantes, agentes aglutinantes, así como diversos aditivos. Los esmaltes de imprenta se aplican como imprimación sobre el material a imprimir (como una denominada "capa de imprimación"), o bien se aplican como revestimiento sobre el material a imprimir estampado tras el proceso de impresión. La aplicación se efectúa habitualmente in-line por medio de un mecanismo de esmaltado en la máquina impresora. Los esmaltes de impresión no contienen colorante, pero aparte de eso presentan una formulación similar a la de tintas de imprenta.

El tipo de secado y fraguado de tintas de imprenta se ajusta al tipo de material a imprimir. En la impresión de materiales a imprimir absorbentes, la tinta de imprenta se absorbe al menos parcialmente en el material a imprimir. En la impresión sobre materiales a imprimir no absorbentes, a modo de ejemplo láminas de polímero o metal, la tinta de imprenta no puede penetrar naturalmente en el material a imprimir, sino que tras la evaporación del disolvente queda una película desecada sobre el material a imprimir. Por lo tanto, las tintas de imprenta para tales materiales a imprimir deben presentar propiedades filmógenas muy convenientes, así como una adherencia muy especialmente conveniente, para que la película de impresión no se desprenda de nuevo del fondo en el caso de sollicitación a esfuerzo mecánico. Además, las tintas de imprenta se deberán adherir de modo igualmente conveniente sobre diferentes substratos, a modo de ejemplo láminas de poliamida o PET polares y láminas de poliolefina apolares. Esto es importante en especial si las tintas de imprenta se deben emplear para la obtención de envases multicapa.

Los materiales multicapa para la obtención de envases, en especial envases para productos alimenticios, están constituidos, a modo de ejemplo, por dos o más láminas de material sintético, a modo de ejemplo láminas de poliolefina, láminas metálicas o láminas de material sintético metalizadas, que se unen entre sí, a modo de ejemplo, mediante laminación y con ayuda de pegamentos de forrado apropiados. En el caso de las láminas se puede tratar respectivamente de láminas monocapa, pero también de láminas multicapa obtenidas mediante co-extrusión. Los compuestos pueden contener aún más capas funcionales, a modo de ejemplo capas desodorizantes o barreras de vapor de agua. Los materiales multicapa para la obtención de envases están habitualmente estampados o revestidos. La tinta de imprenta puede estar aplicada en este caso sobre la superficie del material multicapa, pero también puede encontrarse entre dos láminas.

Tintas de imprenta con agentes aglutinantes convencionales no presentan una adherencia suficiente sobre muchos materiales a imprimir, de modo que se tienen que añadir agentes adhesivos, como determinados silanos o titanatos. A modo de ejemplo, en este caso remítase a la US 5 646 200. Pero incluso en el caso de adición de agentes adherentes, la adherencia sobre todos los materiales a imprimir es insuficiente.

Para la solución de este problema se ha propuesto emplear polímeros hiper-ramificados como agentes aglutinantes en tintas de imprenta, como se da a conocer, a modo de ejemplo, en la WO 02/36695, la WO 02/36697, la WO 03/93001 y la WO 03/93002. Los documentos dan a conocer, a modo de ejemplo, el empleo de poliuretanos hiper-ramificados, poliureas hiper-ramificadas, poliésteres hiper-ramificados, poliéteres hiper-ramificados, poliaminas hiper-ramificadas, poliamidas hiper-ramificadas, amidas de poliéster hiper-ramificadas o amidas de poliéter hiper-ramificadas.

Los polioles de polieteramina son conocidos. Estos se obtienen a partir de trialcanolaminas, como por ejemplo trietanolamina, tripropanolamina, triisopropanolamina, en caso dado también en mezcla con mono- o dialcanolaminas, eterificándose estos monómeros bajo catálisis, por ejemplo catálisis ácida o básica, bajo eliminación de agua. La obtención de estos polímeros se describe, por ejemplo, en la US 2 178 173, la US 2 290 415, la US 2 407 895 y la DE 40 03 243. La polimerización se puede efectuar de manera estadística, o se pueden obtener estructuras en bloques a partir de alcanolaminas aisladas, que se enlazan entre sí en una reacción adicional (véase, a modo de ejemplo, la US 4 404 362).

Los polioles de polieteramina descritos en la literatura se emplean en forma libre o cuaternizada, por ejemplo como desemulsionantes para mezclas de aceite/agua, como agente de tratamiento subsiguiente para cuero teñido (véase la DE 41 04 834), o como agente engrasantes para la elaboración de metales (véase CS 265929). No obstante, su empleo para la obtención de tintas de imprenta no es aún conocido hasta la fecha.

Nuestra solicitud precedente EP 07118076.4 da a conocer el empleo de polioles de polieteramina para el revestimiento de sustratos, a modo de ejemplo de material sintético, madera, papel, materiales textiles, cuero o metales. La impresión de sustratos con tintas de imprenta o esmaltes de imprenta no se da a conocer.

5 La presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición tintas de imprenta mejoradas, en especial tintas de imprenta mejoradas para la impresión de envases.

El agente aglutinante para estas tintas de imprenta mejoradas deberá ser lo más hidrosoluble o dispersable en agua posible, presentar una temperatura de transición vítrea preferentemente bajo temperatura ambiente, poseer buenas propiedades filmógenas, así como ser compatible con componentes básicos, por ejemplo con poliaminas, como polietilenimina.

10 Por consiguiente, se encontró un procedimiento para la impresión de sustratos, en el que se transfiere a un molde de impresión una tinta de imprenta o un esmalte de imprenta, que comprende al menos disolvente y agente aglutinante, el molde de impresión provisto de tinta de imprenta o esmalte de imprenta se pone en contacto con un sustrato, y de este modo la tinta de imprenta o el esmalte de imprenta se transfiere del molde de impresión al sustrato, tratándose en el caso de al menos uno de los agentes aglutinantes de un poliol de polieteramina con
15 un peso molecular promedio en número M_n de 500 a 50000 g/mol, que presenta, además de grupos éter incorporados en el esqueleto de polímero, así como grupos amino secundarios y/o terciarios, al menos grupos funcionales en posición terminal y/o lateral.

En una forma preferente de ejecución de la invención, los polioles de polieteramina empleados son accesibles mediante condensación de al menos una trialcanolamina de la fórmula general $N(R^1-OH)_3$ (Ia) y/o al menos una dialcanolamina de la fórmula general $R^2-N(R^1-OH)_2$ (Ib) para dar un poliol de polieteramina (II), representando

20 * los restos R^1 , independientemente entre sí, un resto hidrocarburo alifático divalente, lineal o ramificado, con 2 a 6 átomos de carbono, y

* los restos R^2 hidrógeno y/o restos hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, lineales o ramificados, con 1 a 30 átomos de carbono.

25 En una forma de ejecución preferente se trata de una tinta de imprenta, que contiene al menos un colorante, preferentemente se trata de tintas de imprenta de envases para impresión flexográfica o en huecograbado.

Respecto a la invención se puede explicar en particular lo siguiente.

Descripción de polioles de polieteramina empleados

30 En el ámbito de esta invención, se entiende por un poliol de polieteramina altamente funcional un producto polímero que contiene grupos éter y grupos amino secundarios y/o terciarios, que están incorporados en el esqueleto de polímero en cada caso. Adicionalmente, los polioles de polieteramina altamente funcionales presentan en posición terminal y/o lateral al menos otros cinco, preferentemente al menos siete, más preferentemente al menos diez grupos funcionales. Grupos funcionales son, por ejemplo, grupos hidroxilo o amino.

35 En el caso de los grupos funcionales se trata frecuentemente de grupos OH. El número de grupos funcionales en posición terminal o lateral no tiene límite superior en principio, pero los productos con número muy elevado de grupos funcionales pueden presentar propiedades indeseables, como por ejemplo viscosidad elevada o mala solubilidad. Los polioles de polieteramina altamente funcionales de la presente invención, en la mayor parte de los casos, no presentan más de 500 grupos funcionales en posición terminal o lateral, preferentemente no más de 100 grupos funcionales terminales o laterales.

40 Los polioles de polieteramina empleados según la invención son accesibles mediante una reacción de condensación, en la que se hace reaccionar al menos una trialcanolamina de la fórmula general (Ia) y/o una dialcanolamina de la fórmula general (Ib), así como opcionalmente otros componentes (Ic) que presentan al menos dos grupos hidroxilo y/o amino, así como opcionalmente otros componentes (Id), en una reacción de policondensación entre sí para dar un poliol de polieteramina (II).

45 El poliol de polieteramina (II) obtenido se puede modificar opcionalmente en una etapa de reacción subsiguiente. A modo de ejemplo se puede alcoxilar o hacer reaccionar con agentes de funcionalización.

Las trialcanolaminas (Ia) y/o dialcanolaminas (Ib) empleadas para la policondensación presentan las fórmulas generales $N(R^1-OH)_3$, o bien $R^2-N(R^1-OH)_2$ (Ib).

5 En el caso de los restos R^1 se trata, respectivamente de modo independiente entre sí, de un resto hidrocarburo alifático divalente, lineal o ramificado, con 2 a 6 átomos de carbono, preferentemente 2 o 3 átomos de carbono. Los ejemplos de tales restos comprenden etano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo, propano-1,2-diilo, 2-metilpropano-1,2-diilo, 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo, butano-1,4-diilo, butano-1,3-diilo (= 1-metilpropano-1,3-diilo), butano-1,2-diilo, butano-1,3-diilo, 2-metil-butano-1,3-diilo, 3-metil-butano-1,3-diilo (=1,1-dimetilpropano-1,3-diilo), pentano-1,4-diilo, pentano-1,5-diilo, pentano-2,5-diilo, 2-metilpentano-2,5-diilo (= 1,1-dimetilbutano-1,3-diilo) y hexano-1,6-diilo. Preferentemente se trata de etano-1,2-diilo, propano-1,3-diilo o propano-1,2-diilo.

10 En el caso del resto R^2 se trata de hidrógeno y/o restos hidrocarburo lineales o ramificados alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, con 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, y de modo especialmente preferente 1 a 10 átomos de carbono. Naturalmente, los restos aromáticos pueden presentar también substituyentes alifáticos. En el caso de R^2 se trata preferentemente de hidrógeno o restos hidrocarburo alifáticos con 1 a 4 átomos de carbono.

Los ejemplos de trialcanolaminas (la) preferentes comprenden trietanolamina, triisopropanolamina y tributan-2-olamina, o sus mezclas, es especialmente preferente trietanolamina y triisopropanolamina, así como sus mezclas.

15 Los ejemplos de dialcanolaminas (b) preferentes comprenden dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, dibutanolamina, N-metildietanolamina, N-metildipropanolamina, N-metildiisopropanolamina, N,N-bis-(2-hidroxipropil)-N-metilamina, N,N-bis-(2-hidroxibutil)-N-metilamina, N-isopropildietanolamina, N-n-butildietanolamina, N-sec-butildietanolamina, N-ciclohexildietanolamina, N-bencildietanolamina, N-4-tolildietanolamina o N,N-bis-(2-hidroxietil)-anilina. Es especialmente preferente dietanolamina, N-metildietanolamina, dipropanolamina, N-metildipropanolamina, diisopropanolamina y N-metildiisopropanolamina.

20 Además de las trialcanolaminas (la) y/o dialcanolaminas (lb) se pueden emplear opcionalmente otros componentes (lc), que presentan al menos dos grupos hidroxilo y/o amino, para la policondensación.

25 En una forma de ejecución preferente, en el caso de los componentes (lc) se trata de polioles de la fórmula general $R^3(OH)_n$, representando n un número natural de 2 a 4, y R^3 un resto hidrocarburo n-valente lineal o ramificado, alifático, cicloalifático o aromático, con 2 a 10 átomos de carbono.

Los ejemplos de polioles de tal naturaleza comprenden polioles alifáticos, como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerina, tri(hidroximetil)etano, tri(hidroximetil)propano, sorbitol, neopentilglicol o pentaeritrita, polioles cicloalifáticos, como 1,4-dihidroxiciclohexano o polioles arilalifáticos, como 1,4-bis-(hidroximetil)-benceno. Preferentemente se trata de glicerina.

30 En otra forma de ejecución preferente, en el caso de los componentes (lc) se trata de poliaminas de la fórmula general $R^4(NHR^5)_m$, representando m un número natural de 2 a 4, R^4 un resto hidrocarburo m-valente lineal o ramificado, alifático, cicloalifático o aromático, con 2 a 10 átomos de carbono, y representando los restos R^5 , independientemente entre sí, H, un resto hidrocarburo del significado de R^2 , pudiendo representar también dos restos R^5 conjuntamente un grupo alquileo, preferentemente un grupo 1, ω -alquileo con 2 a 6 átomos de carbono. R^5 representa H o un grupo metilo.

Los ejemplos de tales poliaminas comprenden etilendiamina, N,N'-dimetiletiletilendiamina, N,N'-dietiletiletilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,6-diaminohexano, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano o piperazina.

40 En tanto estén presentes, los componentes (lc) que presentan al menos dos grupos hidroxilo y/o amino se emplean preferentemente en una cantidad de no más de un 50 % en moles respecto a la cantidad total de todos los componentes empleados para la condensación, es decir, (la) y/o (lb), (lc), así como, en caso dado, (ld).

45 Además de los componentes (la) y/o (lb), así como en caso dado (lc), se pueden emplear opcionalmente otros componentes (ld) diferentes de (la), (lb) o (lc) para la condensación. En este caso se puede tratar en principio de todos los compuestos mono- o polifuncionales que presentan grupos funcionales, que pueden reaccionar en una reacción de condensación con trialcanolaminas (la) y/o dialcanolaminas (lb). En este caso, bajo el concepto "condensación" se entenderá habitualmente una reacción en la que dos grupos funcionales forman un enlace covalente bajo disociación de una molécula reducida, como agua en especial. Los ejemplos de compuestos (ld) comprenden ácidos carboxílicos, en especial ácidos dicarboxílicos, que pueden formar grupos éster con las trialcanolaminas (la) y/o dialcanolaminas (lb). Tales componentes adicionales se pueden emplear para el ajuste fino de las propiedades de polialcanolaminas alcoxiladas empleadas según la invención. No obstante, la cantidad de tales compuestos adicionales (lb) no sobrepasará generalmente un 5 % en peso respecto a la cantidad de (la), (lb), (lc), así como (ld). La cantidad ascenderá preferentemente a menos de un 1 % en peso, de modo especialmente preferente menos de un 0,5 % en peso, y de modo muy especialmente preferente no se emplean otros componentes adicionales (ld) para la condensación.

La policondensación de los componentes (Ia) y/o (Ib), así como opcionalmente (Ic) o (Id), se puede llevar a cabo según métodos conocidos en principio por el especialista bajo calentamiento de los componentes, eliminándose agua. Se dan a conocer métodos apropiados, a modo de ejemplo, por la EP 441 198 A2. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de varios componentes diferentes (Ia), (Ib), (Ic) o (Id).

- 5 La reacción se puede llevar a cabo en substancia, o también en un disolvente apropiado. En caso de efectuar la reacción en un disolvente, es razonable emplear un disolvente que se pueda emplear a continuación como disolvente en las tintas de imprenta. La reacción se lleva a cabo preferentemente en substancia.

10 La condensación se lleva a cabo habitualmente a temperaturas de 120 a 280°C, preferentemente 150 a 260°C, y de modo especialmente preferente 180 a 240°C. El agua formada se separa por destilación preferentemente. El tiempo de reacción asciende habitualmente a 1 hasta 16 h, preferentemente 2 a 8 h. El grado de condensación se puede controlar fácilmente mediante la temperatura y el tiempo de reacción.

15 La policondensación se lleva a cabo preferentemente en presencia de un ácido, preferentemente ácido fosforoso (H_3PO_3) y/o ácido hipofosforoso (H_3PO_2). Las cantidades preferentes ascienden a un 0,05 hasta un 2 % en peso, preferentemente un 0,1 a 1 % en peso, referido a los componentes a condensar. Además del ácido, también se pueden emplear catalizadores adicionales, como por ejemplo halogenuros de cinc o sulfato de aluminio, en caso dado en mezcla con ácido acético, como se da a conocer, a modo de ejemplo, por la US 4 505 839.

La viscosidad de los polioles de polieteramina (II) obtenidos se sitúa habitualmente en el intervalo de 1000 a 50000 mPa.s, preferentemente 2000 a 20000 mPa.s, y de modo especialmente preferente 3000 a 10000 mPa.s (medido en cada caso en el producto no diluido a 20-60°C).

- 20 El peso molecular promedio en peso M_w asciende por regla general a 1000 hasta 500000 g/mol, preferentemente de 2000 a 300000 g/mol, y en especial de 5000 a 300000 g/mol.

El peso molecular promedio en número M_n asciende por regla general a 500 hasta 50000 g/mol, preferentemente de 1000 a 40000 g/mol, medido por medio de cromatografía de permeación en gel con hexafluorisopropanol como fase móvil y metacrilato de polimetilo (PMMA) como standard.

- 25 El índice de OH asciende casi siempre a 100 mg de KOH/g o más, preferentemente a 150 mg de KOH/g o más.

Mediante el ajuste de las condiciones de reacción citado anteriormente, y en caso dado mediante la selección del disolvente apropiado, los productos según la invención se pueden elaborar adicionalmente tras la obtención sin purificación subsiguiente.

30 En caso necesario, la mezcla de reacción se puede someter a una decoloración, a modo de ejemplo mediante tratamiento con carbón activo u óxidos metálicos, como por ejemplo óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de circonio, óxido de boro, o mezclas de los mismos, en cantidades, a modo de ejemplo, de un 0,1 a un 50 % en peso, preferentemente un 0,5 a un 25 % en peso, de modo especialmente preferente un 1 a un 10 % en peso, a temperaturas, a modo de ejemplo, de 10 a 100°C, preferentemente 20 a 80°C, y de modo especialmente preferente 30 a 60°C.

35 En caso dado, la mezcla de reacción se puede filtrar también para la eliminación de precipitaciones, presentes en caso dado. El producto se somete a destilación fraccionada frecuentemente, es decir, se libera de compuestos volátiles de bajo peso molecular. A tal efecto, una vez alcanzado el grado de conversión deseado se puede desactivar el catalizador opcionalmente, y eliminar los componentes volátiles de bajo peso molecular, por ejemplo agua, los aminoalcoholes utilizados como substancia de empleo, o compuestos oligómeros o cíclicos muy volátiles, mediante destilación, en caso dado bajo introducción de un gas, preferentemente nitrógeno, o gases nobles, en caso dado a presión reducida.

Polioles de polieteramina modificados

45 Los polioles de polieteramina (II) obtenidos, no modificados, descritos, se pueden modificar opcionalmente en pasos de reacción adicionales. En este caso se forman polioles de polieteramina modificados, que presentan grupos funcionales diferentes a los empleados en el polirol de polieteramina original (II). Los grupos OH en posición terminal o lateral, así como grupos amino, presentes en caso dado, reaccionan con agentes de funcionalización apropiados en el transcurso de la modificación. De este modo, las propiedades de los polioles de polieteramina se pueden modificar y adaptar a un fin deseado.

A modo de ejemplo, las polieteraminas no modificadas se pueden alcoxilar de modo conocido en principio.

5 A tal efecto se pueden emplear óxidos de alquileo con 2 a 12 átomos de carbono. Preferentemente se emplean óxido de etileno y/u óxido de propileno. Por regla general, los óxidos de alquileo superiores se emplean en todo caso en cantidades reducidas para el control fino de las propiedades. Por regla general, la cantidad de óxido de etileno y/u óxido de propileno asciende al menos a un 80 % en peso, preferentemente un 95 % en peso, y de modo especialmente preferente un 95 % en peso, respecto a la suma de todos los óxidos de alquileo empleados.

El grado de alcoxilación promedio puede ascender, a modo de ejemplo, a 1 hasta 100, preferentemente 5 a 50 unidades alquileo por grupo OH, y - en tanto esté presente - por grupo amino secundario en el producto de partida de alcoxilación, es decir, el poliol de polieteramina (II).

10 En otra forma de ejecución de la invención, los polioles de polieteramina (II) no modificados se pueden funcionalizar también opcionalmente en un paso de reacción adicional. A tal efecto, los grupos hidroxilo y/o grupos amino presentes en los polioles de polieteramina (II) se pueden hacer reaccionar por medio de agentes apropiados, que son aptos para la reacción con grupos hidroxilo y/o grupos amino.

A modo de ejemplo, los grupos amino terciarios presentes se pueden protonar o cuaternizar por medio de agentes de alquilación apropiados.

15 Los grupos hidroxilo en posición terminal o lateral se pueden hacer reaccionar con reactivos apropiados para la derivatización. Según agente de funcionalización, el extremo de cadena se puede hidrofobizar o hidrofilar en mayor medida.

20 Los grupos hidroxilo se pueden esterificar, a modo de ejemplo, con ácido sulfúrico o derivados del mismo, de modo que se forman productos con grupos sulfato. Análogamente, con ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido polifosforoso, POCl_3 o P_4O_{10} , se pueden obtener productos que presentan grupos que contienen fósforo.

25 Los grupos hidroxilo se pueden esterificar también con ácidos carboxílicos. Para la esterificación se pueden emplear, a modo de ejemplo, ácidos monocarboxílicos, como ácido dodecanoico, ácido hexadecanoico, ácido octadecanoico o ácido 9-dodecenoico. En especial, también son apropiados para la esterificación ácidos carboxílicos con insaturación etilénica, como por ejemplo ácido (met)acrílico. En este caso se obtienen polímeros con grupos reticulables en posición terminal o lateral. Además, a modo de ejemplo también se puede esterificar los grupos hidroxilo.

Tintas de imprenta

Según la invención, los polioles de polieteramina se emplean para la obtención de tintas de imprenta y/o esmaltes de imprenta.

30 En el caso de tinta de imprenta, en principio se puede tratar de todos los tipos de tinta de imprenta para procedimientos de impresión mecánicos, es decir, procedimientos en los que la tinta de imprenta se transfiere al material a imprimir mediante contacto de un molde de impresión. Los ejemplos comprenden tintas de imprenta para impresión offset, impresión en relieve, impresión flexográfica, impresión en huecograbado o serigrafía. El concepto "tinta de imprenta" comprenderá esmaltes de impresión de modo concomitante. En el caso del molde de imprenta se puede tratar, a modo de ejemplo, de placas de imprenta, o de moldes de imprenta redondos, también llamados sleeves.

40 Las tintas de imprenta comprenden, de modo conocido en principio, al menos un disolvente, un colorante, un agente aglutinante, así como opcionalmente otros aditivos. Según la invención, en el caso de al menos uno de los agentes aglutinantes se trata de un poliol de polieteramina. En este caso se puede tratar de polioles de polieteramina (II) no modificados, o también de polioles de polieteramina modificados. Preferentemente se emplean polioles de polieteramina no modificados. Naturalmente, también se puede emplear una mezcla de varios polioles de polieteramina diferentes. Naturalmente, además de al menos un poliol de polieteramina, aún se pueden emplear otros agentes aglutinantes. Por regla general, la proporción de las cantidades de polioles de polieteramina respecto a la cantidad total de todos los agentes aglutinantes empleados asciende a 0,1 hasta 1, preferentemente 0,3 a 1, de modo especialmente preferente 0,4 a 1, de modo muy especialmente preferente 0,5 a 1, y a modo de ejemplo 0,7 a 1. En otra forma de ejecución de la invención, también se pueden emplear como agentes aglutinantes exclusivamente polioles de polieteramina.

50 En el caso de las tintas de imprenta se trata preferentemente de tintas de impresión flexográfica, impresión en huecograbado o serigrafía, y de modo especialmente preferente se trata de tintas de imprenta de envases para la impresión flexográfica o impresión en huecograbado. El concepto tintas de imprenta de envases es autoexplicativo, y simultáneamente limitante. En el caso de tintas de imprenta de envases se trata de tintas de imprenta muy fluidas, de secado rápido. De modo correspondiente, estas contienen disolventes de punto de ebullición relativamente reducido, cuyo punto de ebullición no asciende a más de 140°C en el caso normal. Presentan una formulación

similar a la de tintas de impresión flexográfica o impresión en huecograbado, únicamente presentan un ajuste algo más viscoso, y contienen habitualmente disolventes con puntos de ebullición algo más elevados.

Los ejemplos de agentes aglutinantes adicionales para tintas de imprenta de envases comprenden polivinilbutilal, nitrocelulosa, poliamidas, poliácridatos o copolímeros de poliácridato. Se ha mostrado especialmente ventajosa la combinación de polioles de polieteramina con nitrocelulosa.

La cantidad total de todos los agentes aglutinantes en la tinta de imprenta, especialmente la tinta de imprenta de envases, asciende habitualmente a un 5 - 35 % en peso, preferentemente un 6 - 30 % en peso, y de modo especialmente preferente un 10 - 25 % en peso, referido a la suma de todos los componentes. La proporción de cantidades de polioles de polieteramina respecto a la cantidad total de todos los agentes aglutinantes se sitúa habitualmente entre 0,3 y 1, preferentemente 0,4 a 1, con la condición de que la cantidad de polioles de polieteramina en el caso normal no sobrepase un 3 % en peso, preferentemente un 4 % en peso, y de modo especialmente preferente un 5 % en peso, respecto a la suma de todos los componentes de la tinta de imprenta.

Se puede emplear un disolvente aislado, o también una mezcla de varios disolventes. En principio son apropiados como disolventes los disolventes habituales para tintas de imprenta de envases. Como disolventes para las tintas de imprenta empleadas según la invención son apropiados en especial alcoholes, como por ejemplo etanol, 1-propanol, 2-propanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, alcoholes substituidos, como por ejemplo etoxipropanol, ésteres, como por ejemplo acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de n-propilo o n-butilo. En principio, además es apropiada agua como disolvente. Como disolvente es especialmente preferente etanol, o bien mezclas que están constituidas por etanol en una parte predominante. Entre los disolventes posibles en principio, el especialista selecciona uno apropiado según las propiedades de solubilidad de la poliurea y las propiedades de la tinta de imprenta deseadas. Habitualmente se emplea un 40 a un 80 % en peso de disolvente respecto a la suma de todos los componentes de la tinta de imprenta.

Como colorantes se pueden emplear los colorantes habituales, en especial pigmentos habituales. Son ejemplos pigmentos inorgánicos, como por ejemplo pigmentos de dióxido de titanio o pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de interferencia, hollines, polvos metálicos, como en especial aluminio, latón o polvo de cobre, así como pigmentos orgánicos, como pigmentos azoicos, de ftalocianina o isoindolina. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de diversos colorantes o agentes de coloración, así como, además, colorantes orgánicos solubles. Habitualmente se emplea un 5 a un 25 % en peso de colorante, respecto a la suma de todos los componentes.

Las tintas de imprenta que comprenden polioles de polieteramina, en especial las tintas de imprenta de envases que comprenden polioles de polieteramina, pueden contener opcionalmente otros aditivos y agentes auxiliares. Son ejemplos de aditivos y agentes auxiliares cargas, como carbonato de calcio, óxido de aluminio hidratado, o silicato de aluminio, o bien magnesio. Las ceras aumentan la resistencia a la abrasión, y sirven para el incremento de la capacidad de deslizamiento. En especial son ejemplos ceras de polietileno, ceras de polietileno oxidadas, ceras de petróleo o ceras de cerasina. Se pueden emplear amidas de ácido graso para el aumento de la lisura superficial. Los plastificantes sirven para el aumento de la elasticidad de la película desecada. Son ejemplos ftalatos, como ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de dioctilo, citratos o ésteres de ácido adípico. Para la dispersión de los pigmentos se pueden emplear agentes auxiliares dispersantes. En el caso de tintas de imprenta según la invención se puede prescindir ventajosamente agentes adherentes, sin que con ello se deba excluir el empleo de agentes adherentes. La cantidad total de aditivos y agentes auxiliares no sobrepasa habitualmente un 20 % en peso, referido a la suma de todos los componentes de la tinta de imprenta, y preferentemente asciende a un 0 - 10 % en peso.

Naturalmente, también se puede tratar de tintas de imprenta endurecibles en UV. En este caso se emplean agentes aglutinantes con grupos endurecibles en UV, por ejemplo grupos acrilato. En el caso de tales agentes aglutinantes se puede tratar, a modo de ejemplo, de polioles de polieteramina modificados, que presentan grupos reticulables. Los polioles de polieteramina con grupos reticulables se pueden obtener, a modo de ejemplo, mediante esterificación parcial de grupos OH en posición terminal o lateral de polioles de polieteramina no modificados con ácido (met)acrílico. No obstante, también se pueden emplear polioles de polieteramina sin grupos reticulantes en mezcla con otros agentes aglutinantes que presentan grupos reticulantes.

Como disolventes en tintas de imprenta reticulables en UV actúan habitualmente diluyentes reactivos, a modo de ejemplo acrilatos, como acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo, o éteres vinílicos, como por ejemplo éter etilvinílico o éter n-butilvinílico.

La obtención de las tintas de imprenta se puede efectuar de modo conocido en principio mediante mezclado intensivo, o bien dispersión de los componentes, en instalaciones habituales, como por ejemplo disolvedores, molinos de bolas de mecanismo agitador o un carro de tres cilindros. En primer lugar se emplea ventajosamente una dispersión de pigmentos concentrada con una parte de componentes y una parte de disolvente, que se elabora adicionalmente a continuación con otros componentes y disolvente adicional para dar la tinta de imprenta acabada.

Los esmaltes de imprenta se emplean para el sobreesmaltado de estampados, aplicándose esmaltes de imprenta, en contrapartida a otros esmaltes, por medio de técnica de impresión bajo empleo de placas de impresión especiales, las denominadas placas de impresión. Los esmaltes de impresión no contienen naturalmente ningún colorante, pero aparte de ello presentan los mismos componentes que las tintas de imprenta ya expuestas. Las cantidades de componentes restantes se aumentan correspondientemente. La cantidad total de todos los disolventes en un esmalte de imprenta empleado según la invención asciende habitualmente a un 40 hasta un 90 % en peso, y la cantidad total de todos los agentes aglutinantes asciende habitualmente a un 5 hasta un 40 % en peso, preferentemente un 6 a un 35 % en peso, y de modo especialmente preferente un 10 a un 30 % en peso, respecto a la suma de todos los componentes. La proporción de cantidades de polioles de polieteramina respecto a la cantidad total de todos los agentes aglutinantes se sitúa habitualmente entre 0,3 y 1, preferentemente 0,4 a 1, con la condición de que la cantidad de polioles de polieteramina no sobrepase en el caso normal un 3 % en peso, preferentemente un 4 % en peso, y de modo especialmente preferente un 5 % en peso, respecto a la suma de todos los componentes del esmalte de imprenta.

Procedimientos de impresión

Las tintas de imprenta y esmaltes de imprenta que contienen polioles de polieteramina se pueden emplear para el estampado de sustratos, también denominados materiales a estampar, de todo tipo, a modo de ejemplo para el estampado de papel, cartones, láminas de metal o material sintético. Preferentemente se pueden emplear para el estampado de láminas de metal o material sintético.

A modo de ejemplo se deben citar láminas de poliolefina, como láminas de polietileno, polipropileno o poli(4-metil-1-penteno), o poliestireno. En el caso de láminas de polietileno se puede tratar de láminas de HDPE, LDPE o LLDPE. Es puede tratar también de copolímeros, como por ejemplo láminas constituidas por copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, o copolímeros de estireno-butadieno. Además se pueden emplear láminas de PVC o policarbonatos. Además se pueden emplear láminas constituidas por materiales polares, a modo de ejemplo láminas de celofán, láminas de poliéster, como por ejemplo aquellas constituidas por tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno o naftalato de polietileno, o láminas de poliamida, como por ejemplo láminas constituidas por PA 6, PA 12, PA 6/66, PA 6/12 o PA 11.

En el caso de los materiales a estampar se trata preferentemente de láminas constituidas por polietileno, polipropileno, poliestireno, poliéster o poliamida, son muy especialmente preferentes láminas de PET, PEN o poliamida.

Como láminas metálicas se deben citar en especial láminas de aluminio, pero también se puede tratar, a modo de ejemplo, de láminas de estaño, láminas de titanio, láminas de cobre o láminas de oro.

Las tintas de imprenta que comprenden polioles de polieteramina se pueden estampar de modo habitual. A tal efecto se pueden emplear moldes de impresión habituales, en especial moldes de impresión flexográfica, moldes de impresión en huecograbado o moldes de serigrafía, así como las correspondientes máquinas de impresión.

En el procedimiento según la invención para la impresión de sustratos, en primer lugar se aplica la tinta de imprenta sobre el molde de impresión empleado. Esto se efectúa habitualmente por medio de un mecanismo entintador apropiado en la máquina de impresión. Para el especialista son conocidos mecanismos entintadores apropiados, así como su empleo. A continuación se pone en contacto el molde de impresión con el sustrato a imprimir, o bien el material de impresión, y de este modo se transfiere la tinta de imprenta del molde de impresión al sustrato.

El secado de las impresiones se efectúa de modo habitual mediante evaporación del disolvente, o mediante irradiación correspondiente, en el caso de tintas de imprenta endurecibles por radiación.

Para la impresión polícroma, los sustratos se pueden estampar en varios mecanismos entintadores sucesivamente de modo conocido en principio. Las impresiones obtenidas se pueden revestir con un esmalte tras la impresión, de modo igualmente conocido. En este caso se puede tratar ventajosamente de un esmalte que comprende como componente aglutinante igualmente un poliol de polieteramina. En el caso del esmalte se puede tratar especialmente de un esmalte de impresión, en especial los esmaltes de impresión ya mencionados, que comprenden polioles de polieteramina. Los esmaltes de impresión se pueden aplicar preferentemente por medio de un mecanismo de esmaltado; no obstante, naturalmente son concebibles otros métodos de aplicación.

Las capas de impresión obtenidas con las tintas de imprenta que comprenden los polioles de polieteramina presentan una extraordinaria adherencia sobre sustratos tanto polares, como también apolares. No obstante, las polieteraminas actúan también como agente auxiliar para el control de las propiedades reológicas.

Los siguientes ejemplos explicarán la invención más detalladamente.

Ejemplo 1: obtención de un polioli de polieteramina hiper-ramificado

5 En un recipiente HWS de 4 litros con agitador, termómetro interno, tubo de introducción de nitrógeno y refrigerante descendente con depósito colector, se dispusieron 2800,0 g de trietanolamina y 18,8 g de ácido hipofosforoso (50 % en agua) como catalizador. La mezcla se calentó lentamente a 230°C bajo ligera corriente de nitrógeno y agitación, y se mantuvo 6 h en estas condiciones, transformándose un destilado acuoso en mezcla con compuestos que contienen nitrógeno de bajo peso molecular. Tras la separación de 412 g de destilado, la mezcla de reacción se enfrió a 140°C, y a esta temperatura se liberó de componentes volátiles durante 10 minutos mediante aplicación de un vacío de 50 mbar.

El polímero a emplear según la invención se obtuvo en forma de un líquido viscoso, teñido de amarillo oscuro.

10 El polioli de polieteramina se analizó por cromatografía de permeación en gel con un refractómetro como detector. Como fase móvil se empleó hexafluorisopropanol (HFIP), como patrón para la determinación del peso molecular se empleó metacrilato de polimetilo (PMMA).

Mn = 5500 g/mol; Mw = 26000 g/mol.

El índice de OH, medido según DIN 53240, parte 2, dio por resultado 416 mg de KOH/g de polímero.

15 **Ejemplo 2: tinta de imprenta de polivinilbutiral con polioli de polieteramina hiper-ramificado como aditivo**

Materiales de partida

Tinta de imprenta

Como material de partida para el ensayo se empleó una tinta de imprenta líquida comercial a base de polivinilbutiral para la impresión flexográfica, o bien en huecograbado (Multilam® PA-O, firma Flint).

20 Aditivos

Aditivo 1: polietilenimina comercial (Lupasol® WF BASF SE; al 50 % en etanol),

aditivo 2: polieteramina según el ejemplo 1 (al 50 % en etanol).

Obtención de las tintas de imprenta

25 La tinta de imprenta PVB se diluyó con etanol anhidro en proporción 1 : 4. Partiendo de esta mezcla se obtuvo las siguientes muestras:

P1 = disolución de tinta de imprenta enriquecida con un 3 % de aditivo 1,

P2 = disolución de tinta de imprenta enriquecida con un 3 % de aditivo 2.

Ensayo de viscosidad

Se determinó la influencia de los aditivos 1 y 2 sobre la viscosidad de las tintas de imprenta.

30 La viscosidad se sigue con ayuda del viscosímetro Brookfield correspondientemente a DIN 53018. Las investigaciones se llevaron a cabo a RT. Las viscosidades de las muestras de tinta de imprenta P1 y P2 recién aplicadas se determinaron directamente tras la aplicación. Después de tres días de almacenaje a RT se lleva a cabo una medida de la viscosidad adicional.

ES 2 427 967 T3

Resultados

	Viscosidad Brookfield [mPas]*	
	t = 0	t = 3 d
Tinta de imprenta P1	75	436
Tinta de imprenta P2	47	225

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la impresión de sustratos, en el que se transfiere a un molde de impresión una tinta de imprenta o un esmalte de imprenta, que comprende al menos disolvente y agente aglutinante, el molde de impresión provisto de tinta de imprenta o esmalte de imprenta se pone en contacto con un sustrato, y de este modo la tinta de imprenta o el esmalte de imprenta se transfiere del molde de impresión al sustrato, tratándose en el caso de al menos uno de los agentes aglutinantes de un poliol de polieteramina con un peso molecular promedio en número M_n de 500 a 50000 g/mol, que presenta, además de grupos éter incorporados en el esqueleto de polímero, así como grupos amino secundarios y/o terciarios, al menos grupos funcionales en posición terminal y/o lateral.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polioles de polieteramina son accesibles mediante condensación de al menos una trialcanolamina de la fórmula general $N(R^1-OH)_3$ (Ia) y/o al menos una dialcanolamina de la fórmula general $R^2-N(R^1-OH)_2$ (Ib) para dar un poliol de polieteramina (II), representando
- * los restos R^1 , independientemente entre sí, un resto hidrocarburo alifático divalente, lineal o ramificado, con 2 a 6 átomos de carbono, y
- * los restos R^2 hidrógeno y/o restos hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, lineales o
- 15 ramificados, con 1 a 30 átomos de carbono.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque en el caso de (Ia) se trata de al menos una trialcanolamina seleccionada a partir del grupo de trietanolamina, triisopropanolamina y tributano-2-olamina.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, caracterizado porque la condensación se lleva a cabo bajo catálisis ácida o básica a una temperatura de 150 a 300°C.
- 20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la proporción de cantidades de polioles de polieteramina respecto a la cantidad total de todos los agentes aglutinantes empleados asciende a 0,1 hasta 1.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se trata de una tinta de imprenta que comprende adicionalmente al menos un colorante.
- 25 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque en el caso de la tinta de imprenta se trata de tintas de impresión flexográfica, impresión en huecograbado o serigrafía.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque en el caso de la tinta de imprenta se trata de tintas de imprenta de envases para la impresión flexográfica en huecograbado.
- 30 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la tinta de imprenta de envases comprende un 40 a un 80 % en peso de disolvente, un 5 a un 35 % en peso de agente aglutinante, así como un 5 a un 25 % en peso de colorante, ascendiendo la proporción de las cantidades de polioles de polieteramina respecto a la cantidad total de todos los agentes aglutinantes empleados a 0,3 hasta 1, con la condición de que esté contenido al menos un 3 % de al menos un poliol de polieteramina, respecto a la suma de todos los componentes de la tinta de imprenta de envases.
- 35 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque en el caso del sustrato se trata de una lámina de material sintético o metal.
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque en el caso del sustrato se trata de una lámina de polietileno, polipropileno, poliéster o poliamida.