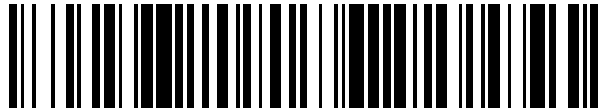


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 517 415**

51 Int. Cl.:

C09D 11/00 (2014.01)

C09D 11/02 (2014.01)

C07F 9/11 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2005 E 05718042 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 1751239**

54 Título: **Compuesto promotor de la adhesión**

30 Prioridad:

05.04.2004 GB 0407701

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

03.11.2014

73 Titular/es:

**SUN CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
35 WATERVIEW BLVD.
PARSIPPANY, NJ 07054, US**

72 Inventor/es:

DUNCAN, ROBERT, HUME

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 517 415 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

Compuesto promotor de la adhesión

5 La presente invención se refiere a promotores de la adhesión, en particular para mejorar la adhesión de una tinta de impresión a un sustrato al que se aplica la tinta, y a formulaciones de tinta de impresión que contienen los promotores de la adhesión.

10 Se usan compuestos promotores de la adhesión en formulaciones de tinta comerciales con el fin de potenciar la adhesión entre la tinta y el sustrato sobre el que se imprime la tinta. La falta de adhesión conduce a dificultades en el proceso de impresión o eliminación involuntaria de la impresión. La impresión de envases de plástico para alimentos está extendida y es particularmente importante, en tales aplicaciones, que la tinta impresa permanezca sobre el envase y que partes de la composición de tinta no contaminen el producto.

15 Durante muchos años, se han conocido y usado comercialmente promotores de la adhesión basados en compuestos de titanio. Aunque proporcionan buena adhesión entre la tinta y el sustrato, compuestos de titanio sencillos tales como acetilacetatos de titanio han tendido a conferir un color amarillo no deseado a la tinta. Los documentos GB-A-2161811, US-A-4 705 568 (D8) y US-A-4 659 848 (D9) describen un promotor de la adhesión que es un organotitanato que comprende el producto de reacción de un ortoéster de titanio y al menos un fosfato de monoalquilo (por ejemplo una mezcla de un fosfato de monoalquilo y un fosfato de dialquilo) en el que el grupo alquilo contiene hasta 6 átomos de carbono y en el que la razón molar total P:Ti en el producto es inferior a 2. Tales composiciones proporcionan una promoción de la adhesión eficaz con mucho menos amarilleamiento que los compuestos de titanio mencionados anteriormente y han sido satisfactorios comercialmente.

25 El documento WO2004/053003 (D1) describe un promotor de la adhesión que comprende el producto de reacción de un compuesto organometálico seleccionado de un haluro, alcóxido, alcóxido condensado o haloalcóxido de metal con un compuesto de organofósforo que tiene al menos un grupo P-OH o su sal, seleccionándose el metal de titanio y zirconio y la razón del número total del grupo ácido P-OH (o sus sales) en el éster de fosfato con respecto al número de moles de metal en el compuesto organometálico es de desde 3,1:1 hasta 8:1.

30 Los documentos US-A-6020405 (D2), US-A-6007610 (D3), US-A-6001904 (D4), US-A-5973036 (D5) describen todas las composiciones de tinta de cambio de fase (fusión en caliente) para su uso en un dispositivo de registro de chorro de tinta de cambio de fase (fusión en caliente) que comprende: (a) desde aproximadamente el 0,1% hasta aproximadamente el 30% de uno o más colorantes; y (b) desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 99,9% de uno o más polímeros reticulados de manera reversible. Los agentes de reticulación sugeridos incluyen alcoxititanatos y determinados compuestos nombrados que contienen titanio y fósforo.

35 El documento EP-A-0452118 (D6) describe un método de formación de un patrón de película grueso conductor usando una tinta conductora que comprende polvo de metal conductor, fritada de vidrio, óxido de metal de transición, agente de dispersión y vehículo que contiene un aglutinante orgánico. El documento EP-A-0376284 (D7) describe un líquido de registro que comprende un pigmento, una resina soluble en agua, un disolvente orgánico soluble en agua y agua, en el que la resina soluble en agua disuelta está presente en una cantidad de no más del 25 en peso, y el disolvente orgánico soluble en agua comprende al menos uno de un alcohol polihidroxilado y un alquil éter del mismo, y un alcohol monohidroxilado alifático.

40 Se ha encontrado ahora un promotor de la adhesión con propiedades mejoradas.

45 Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un método para fabricar un promotor de la adhesión, adecuado para su uso en formulaciones de tinta de impresión para promover la adhesión de la tinta de impresión a un sustrato, que comprende las etapas de

(a) mezclar una disolución de un polímero o una resina sintética con un compuesto de organofósforo que contiene un grupo P-OH grupo o su sal, y entonces

50 (b) mezclar la mezcla formada en (a) con un compuesto de titanio seleccionado de uno o más del grupo que consiste en un haluro de titanio, alcóxido de titanio, haloalcóxido de titanio o un alcóxido de titanio condensado, en el que dicho polímero o resina sintética es una resina que contiene hidroxilo.

Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona un promotor de la adhesión que puede obtenerse mediante el método del primer aspecto de la invención.

60 Según un tercer aspecto de la invención, se proporciona una tinta de impresión que comprende:

i) un aglutinante polimérico,

65 ii) un disolvente para el aglutinante polimérico, y

iii) un promotor de la adhesión según el segundo aspecto de la invención, para promover la adhesión de la tinta de impresión a un sustrato.

En esta memoria descriptiva, los términos “promotor de la adhesión” y “compuesto promotor de la adhesión” tienen esencialmente el mismo significado y pueden usarse de manera intercambiable.

El polímero o la resina sintética es una resina que contiene hidroxilo que es adecuada para su uso en tintas de impresión. Las resinas que contienen hidroxilo adecuadas tienen preferiblemente un índice de hidroxilo de desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 500, especialmente desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 400 mg de KOH/g (sometido a prueba según la norma DIN 53 240). Los ejemplos de resinas sintéticas adecuadas incluyen resinas de cetona-aldehído, especialmente resinas de cetona-formaldehído tales como resinas de condensación de acetofenona-formaldehído hidrogenadas, resinas de condensación de ciclohexanona-formaldehído y resinas de cetona-aldehído modificadas con uretano. Tales resinas están disponibles en Degussa AG como Resinas Sintéticas 1201, CA y SK, por ejemplo.

El polímero o la resina sintética se disuelve en un disolvente adecuado tal como un alcohol o un éster, por ejemplo acetato de propilo, acetato de etilo, etanol o mezclas de los mismos. La disolución contiene preferiblemente desde aproximadamente el 10% hasta el 70% de la resina (en peso), especialmente desde el 20% hasta el 60% de la resina en peso. La cantidad de resina usada depende de su solubilidad en el disolvente y la movilidad del compuesto promotor de la adhesión final.

El compuesto de organofósforo se selecciona preferiblemente de un éster de fosfato o una sal del mismo que comprende un fosfato de dialquilo, un fosfato de diarilo, un fosfato de monoalquilo, un fosfato de monoarilo o una mezcla de dos o más de un fosfato de dialquilo, un fosfato de diarilo, un fosfato de monoalquilo y un fosfato de monoarilo, un éster de fosfonato o una sal del mismo que comprende un fosfonato de alquilo o arilo o sales del mismo, un pirofosfato de alquilo o arilo, un ácido alquil o arilfosfónico o un éster alquílico o arílico del mismo o una sal del mismo, un ácido dialquil o arilfosfónico o una sal del mismo. En todos los casos, el compuesto de organofósforo contiene un grupo P-OH, es decir, un grupo ácido o su sal, es decir, un grupo P-O⁻M⁺ en el que M es metal o amonio. Sales adecuadas son sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio (incluyendo alquilamonio), por ejemplo Na⁺ o NR₄⁺ en el que R es H o alquilo. Los compuestos de organofósforo preferidos tienen un sitio de ácido reactivo, es decir, un grupo P-OH, aunque puede preferirse una sal si el compuesto de organofósforo es altamente ácido. El compuesto de organofósforo puede ser una mezcla de más de uno de dichos compuestos. Por claridad, a continuación en el presente documento, se hace referencia a grupos P-OH para indicar el grupo reactivo del compuesto de organofósforo pero esto no debe interpretarse como que excluye las sales de grupos P-OH.

El compuesto de organofósforo es preferiblemente un compuesto de fosfato de alquilo que puede ser un fosfato de mono o dialquilo o es convenientemente una mezcla de fosfatos de mono y dialquilo, estando tales mezclas más fácilmente disponibles que fosfatos de mono o dialquilo puros. Los fosfatos de monoalquilo tienen generalmente una fórmula (R¹O)PO(OH)₂. Los fosfatos de dialquilo tienen generalmente la fórmula (R²O)(R³O)PO(OH). R¹, R² y R³ representan cada uno un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene habitualmente hasta 8 átomos de carbono y que contiene preferiblemente hasta 5 átomos de carbono. Habitualmente, pero no necesariamente, R¹, R² y R³ son idénticos. Preferiblemente R¹, R² y R³ se seleccionan de *n*-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, *iso*-propilo, *n*-propilo, etilo, metilo, fenilo, amilo y etilhexilo.

El éster de fosfonato, ácido fosfónico, ácido fosfínico o sal del mismo comprende un fosfonato de alquilo o arilo, ácido fosfónico o sus sales y tienen generalmente una fórmula (R⁴)_nPO(OR⁵)_{2-n}(OH), en la que R⁴ y R⁵ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo arilo o un grupo alquilo que contiene hasta 8 átomos de carbono y que contiene preferiblemente hasta 5 átomos de carbono y n es 1 ó 2.

El compuesto de titanio es un haluro, alcóxido, haloalcóxido de titanio o un alcóxido de titanio condensado o más de uno de estos compuestos. Preferiblemente el compuesto de titanio es un alcóxido de titanio que tiene una fórmula general Ti(OR)₄ en la que R es un grupo alquilo, preferiblemente que tiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono. Cada grupo R puede ser igual que o diferente de los otros grupos R. Los alcóxidos particularmente adecuados incluyen tetrakisopropoxititanio, tetra-*n*-butoxititanio y tetraetoxititanio.

Los alcóxidos condensados se preparan normalmente mediante hidrólisis cuidadosa de alcóxidos de titanio y pueden representarse mediante la fórmula R⁶O[Ti(OR⁶)₂O]_nR⁶, en la que R⁶ representa un grupo alquilo. Preferiblemente, n es inferior a 20 y más preferiblemente es inferior a 10. Preferiblemente R⁶ contiene de 1 a 6 átomos de carbono y los alcóxidos condensados útiles incluyen los compuestos conocidos como poli(titanato de butilo) y poli(titanato de isopropilo).

La cantidad de la disolución de resina, el compuesto de titanio y el compuesto de organofósforo usados para preparar el promotor de la adhesión depende en algún grado de la naturaleza de los compuestos seleccionados. Se prefiere que la cantidad de compuesto de titanio y resina proporcione una razón en moles de OH:Ti en el intervalo de desde 0,25:1 - 4:1, más preferiblemente de 0,5 - 2:1, donde el contenido en OH es la cantidad de OH derivado del

componente de resina calculada basándose en el índice de hidroxilo de la resina expresado como mg de KOH/g.

La cantidad de compuesto de organofósforo y compuesto de titanio usados se selecciona preferiblemente para proporcionar una razón en moles de grupos P-OH (y/o grupos P-OM, cuando se usa una sal) con respecto a átomos de Ti en el intervalo de desde 0,25 - 2:1 y está a menudo en la región de 1-1,75:1. Se prefiere que la cantidad de compuesto de titanio y componente de organofósforo usados proporcione una razón en moles de P:Ti en el intervalo de desde 10:1 - 0,5:1, pero esto puede variarse para proporcionar más o menos P según se requiera. La razón en moles de P:Ti puede encontrarse a menudo en el intervalo de 0,5:1 - 2:1. Obsérvese que no es necesario que los moles de átomos de P sean iguales que el número de moles de grupos P-OH porque una molécula de organofósforo puede tener entre 1 y 3, normalmente entre uno y dos grupos P-OH libres, tal como se explicó anteriormente. En el caso de ésteres de alquifosfato, por ejemplo, el producto comercial que es habitualmente una mezcla de fosfatos de monoalquilo y dialquilo puede contener algún fosfato de trialquilo que no tiene grupos P-OH y por tanto no se une al compuesto de titanio pero que no obstante puede estar presente en la mezcla de reacción.

El promotor de la adhesión se prepara mezclando en primer lugar la disolución de resina con el compuesto de organofósforo y mezclando la mezcla resultante con el compuesto de titanio. Se prefiere que el compuesto de titanio se añada a la mezcla de disolución de resina y compuesto de organofósforo. También es posible, pero se prefiere menos, añadir la mezcla de disolución de resina y compuesto de organofósforo al compuesto de titanio. El mezclado de la disolución de resina con el compuesto de organofósforo puede ir acompañado por un cambio de color visible o una emisión de calor, indicando una reacción entre los componentes de la mezcla. La reacción de la mezcla de resina/compuesto de organofósforo con el compuesto de titanio es habitualmente exotérmica y también puede dar como resultado un espesamiento de la mezcla. La emisión de calor puede controlarse enfriando la mezcla de reacción y añadiendo el compuesto de titanio lentamente y con cuidado. Cuando se produce espesamiento, la adición de más del compuesto de titanio a menudo da como resultado una reducción de la viscosidad de la mezcla.

El promotor de la adhesión de la presente invención puede ser útil en diversas composiciones de recubrimiento, por ejemplo para metal, etc. pero es de uso particular en tintas flexográficas y de huecograbado que contienen un aglutinante polimérico que puede reticularse y que se disuelve en un disolvente orgánico apropiado. Las tintas de impresión de la invención también son normalmente de este tipo. Los aglutinantes típicos usados en tales tintas son los basados en nitrocelulosa o celulosa modificada con un tipo de éster, por ejemplo acetato-propionato de celulosa. A menudo tales aglutinantes poliméricos se emplean en forma mezclada con poliamidas, poliuretanos u otras resinas. La tinta también contiene habitualmente uno o más pigmentos y/o uno o más tintes. Pigmentos típicos que pueden usarse son los pigmentos inorgánicos coloreados, pigmentos inorgánicos blancos y pigmentos orgánicos coloreados. Pueden usarse tintes orgánicos para hacer que la tinta tenga un color apropiado y a menudo se usan conjuntamente con un pigmento inorgánico blanco opacificante tal como dióxido de titanio. No es necesario que la tinta de impresión de la presente invención incluya necesariamente un pigmento y/o un colorante. Cuando no está presente ningún pigmento o tinte, la composición de tinta se denomina a menudo barniz. Pueden prepararse barnices para su aplicación en un estado no pigmentado a un sustrato o pueden prepararse para la preparación posterior de una tinta coloreada o recubrimiento mediante la adición de un pigmento o tinte, que puede dispersarse por sí mismo como un concentrado o mezcla madre en una cantidad de una composición de tinta similar. Las tintas de la presente invención pueden contener otros aditivos tales como adyuvantes de deslizamiento y plastificantes.

Las tintas de la presente invención contienen habitualmente el promotor de la adhesión en una cantidad de hasta el 10% en peso del peso total de tinta y preferiblemente en una cantidad del 1 al 6% en peso de la tinta. Se ha encontrado que los promotores de la adhesión de la presente invención son particularmente eficaces y por tanto pueden emplearse a concentraciones más bajas que promotores de la adhesión conocidos. Por tanto, en algunas aplicaciones, los promotores de la adhesión se añaden a la tinta en una cantidad del 1 - 3% del peso total de la tinta. Cuando el promotor de la adhesión se usa en una composición de mezcla madre, la concentración puede ser mucho mayor, por ejemplo de hasta el 20% pero esto se diluiría normalmente con otros componentes de la tinta antes de la impresión.

Las tintas de la presente invención son de uso particular en sustratos de impresión formados por materiales de plástico, especialmente películas, tales como los usados en envases, especialmente envases para alimentos. Los ejemplos de tales sustratos incluyen película o láminas de poliéster, polietileno o polipropileno/polietileno coextruidos y material de plástico recubierto con poli(dicloruro de vinilideno) pero esta lista no pretende ser limitativa.

Prueba de adhesión de tinta

El compuesto de promotor de la adhesión que va a someterse a prueba se añadió a una tinta de base de TiO₂ para dar una mezcla que contenía el 3% del compuesto promotor de la adhesión en peso. Se prepararon extensiones de tinta sobre una película de polipropileno tratada con descarga en corona usando una barra K número 2. Se secaron las películas haciendo cuatro pases sobre una barra de sílice a 60°C y entonces se preparó una prueba de adhesión a cinta usando una cinta Scapa opaca roja de 50 mm de ancho "Cellulose Splice Red Tape Type 1112". Los resultados se determinan mediante el porcentaje de tinta que permanece en la zona de prueba tras la retirada de la cinta adhesiva. Se aplican dos tintas que van a compararse lado a lado a la misma película de sustrato y se coloca una única tira de la cinta adhesiva sobre ambas muestras de impresión juntas para garantizar que las condiciones

de prueba sean idénticas. En esta serie de pruebas, una muestra de tinta contenía un promotor de la adhesión indicado en la tabla mientras que la otra tinta era un control, que no contenía promotor de la adhesión. Entonces puede compararse directamente la cantidad de tinta de cada tipo que permanece sobre el sustrato.

5 Tinta de prueba

Se prepara una tinta de prueba convencional usando los siguientes componentes, facilitados como partes en peso.

Componente	Disolución 1	Disolución 2
Alcohol desnaturalizado	62,6	75,2
Acetato de etilo	93,9	112,7
Nitrocelulosa DLX 3/5*	57,4	68,9
UNIREZ 710**	-	10,0
Resina SK***	-	25,1
Pigmento de TiO ₂	365,4	-
Disolución 2	243,2	-
Resina de poliuretano****	177,5	-
Total	1000,0	-

* de Nobel Enterprises
 ** de Union Camp Corp
 *** de Degussa AG
 **** Unithane™ 671 S de Cray Valley Ltd

10 Preparar las disoluciones 1 y 2. Añadir el TiO₂ a la disolución 1 y dispersar. Añadir la disolución 2 a la base de molienda y mezclar. Añadir el PU y mezclar. Filtrar y ajustar a la viscosidad de impresión con acetato de etilo/alcohol 50:50 (copa Zahn n.º 2 aprox. 25 s). El promotor de la adhesión se añade como componente final de la tinta y se mezcla.

15 En todas las composiciones de ejemplo descritas, los ésteres de fosfato usados son productos comerciales suministrados como mezclas de razón en moles de aproximadamente 1:1 de ésteres monoalquílicos y dialquílicos.

Ejemplo 1

20 Se constituyó una disolución al 50% (p/p) de “resina sintética SK”™, disponible de Degussa AG y que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 325 (según la ficha técnica del fabricante), en acetato de n-propilo. Esta disolución se denominará disolución SK50 a continuación en el presente documento. A 87,7 g de la disolución SK50 se le añadieron 50,7 g (0,25 moles) de fosfato ácido de amilo (mono y diésteres aprox. 1:1) con mezclado. La disolución cambió desde un color amarillo muy pálido hasta naranja. Cuando se había añadido todo el fosfato a la disolución de resina y la disolución se había mezclado durante 5 minutos, se añadieron 71 g (0,25 moles) de titanato de tetra(isopropilo) (VERTEC™ TIPT disponible de Johnson Matthey Catalysts) a la disolución naranja lentamente con mezclado. La mezcla se espesó al añadir el TIPT pero se hizo menos espesa a medida que avanzaba la adición. Cuando se completó la adición, se mezcló el producto durante 5 minutos adicionales y entonces se transfirió a un recipiente de muestra hermético. Entonces se añadió el producto de muestra a la formulación de tinta de prueba tal como se facilitó anteriormente, y entonces se sometió a prueba para evaluar el efecto promotor de la adhesión tal como se describió en la prueba de tinta, anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplos 2 - 7

35 Se preparó el promotor de la adhesión usando el método general descrito en el ejemplo 1, pero usando los componentes mostrados en la tabla 1.

En el ejemplo 3, sólo se usaron 43,5 g de disolución de resina SK en lugar de 87 g.

40 En el ejemplo 4, se usó resina sintética 1201™ de Degussa AG, que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 200 según la ficha técnica del fabricante, como una disolución al 50% (p/p) en lugar de la resina SK.

Todos los productos de promotores de la adhesión tenían un color naranja amarillento.

45

Ejemplo 8

50 Se preparó un promotor de la adhesión según la invención usando el procedimiento general descrito en el ejemplo 1, excepto porque se preparó la disolución de resina disolviendo 24,5 g de una resina de nitrocelulosa comercial (que tenía un índice de hidroxilo de aproximadamente 67) en una mezcla de disolventes que contenía 42 g de una mezcla de etanol/acetato de etilo (alcohol desnaturalizado conocido como TSDA) y 63 g de acetato de n-propilo. La

disolución era de color marrón anaranjado.

Tabla 1

Promotor de la adhesión	Resina	Disolvente	Compuesto de organofósforo	Compuesto de Ti	Resultado de la prueba (%)
ninguno					20
Ejemplo 1	SK50	Acetato de n-propilo	Fosfato ácido de amilo	TIPT	98
Ejemplo 2*	SK50	Acetato de n-propilo	Fosfato de isopropilo	TIPT	98
Ejemplo 3	SK50 (43,5 g)	Acetato de n-propilo	Fosfato ácido de amilo	TIPT	98
Ejemplo 4	1201***	Acetato de etilo	Fosfato ácido de amilo	TIPT	95
Ejemplo 5	SK50	Acetato de n-propilo	Fosfato ácido de amilo	Titanato de tetra(etilo)	95
Ejemplo 6	SK50	Acetato de n-propilo	Fosfato ácido de amilo	Titanato de tetra(n-butilo)	95
Ejemplo 7**	SK50	Acetato de n-propilo	Fosfato ácido de butilo	TIPT	95
Ejemplo 8	N/C	TSDA + acetato de n-propilo	Fosfato ácido de amilo	TIPT	90
VERTEC™ PI2					95

Notas: * El ejemplo 2 era un líquido turbio.
** El ejemplo 7 era un líquido transparente que contenía algunos sólidos.

5

Ejemplo 9 Pruebas de tintas que contienen promotores de la adhesión de los ejemplos 1 - 8

Se prepararon las tintas de prueba y se sometieron a prueba según el procedimiento facilitado anteriormente. Los resultados en la tabla 1 muestran la adhesión de tinta que contiene los promotores de la adhesión de la invención a un nivel del 3% en peso. Un ejemplo comparativo usando el promotor de la adhesión VERTEC PI2 (que contiene >8,5% en peso de titanio) al mismo nivel de adición muestra que la adhesión de la tinta que contiene los promotores de la adhesión de la invención es al menos tan buena como la adhesión de la tinta que contiene el promotor de la adhesión comercial. Sin embargo, el promotor de la adhesión PI2 tiene la desventaja de que la tinta de prueba blanca tiende a volverse amarilla y tiene algo de olor residual.

15

Se midió el color de la tinta de prueba impresa y una tinta comparativa que contenía o bien VERTEC PI2 o bien ningún promotor de la adhesión usando un colorímetro para determinar los valores de color CieLab. Los resultados se muestran en la tabla 2 que muestra el valor de a (rojo) y b (amarillo) medidos para cada muestra. Los resultados muestran que VERTEC PI2 provoca un aumento en verde (-a) y amarillo (b) en comparación con la tinta sin aditivo. La tinta preparada usando el promotor de la adhesión del ejemplo 1 no muestra prácticamente ningún efecto sobre el color medido.

20

Tabla 2

Promotor de la adhesión	Valor de a	Valor de b
Ninguno	-0,44	0,80
VERTEC PI2	-0,59	1,23
Ejemplo 1	-0,43	0,73

25

Se ejecutó un conjunto adicional de pruebas de tintas en las que el promotor de la adhesión del ejemplo 1 se usó a una concentración del 3% y se añadió la comparación de VERTEC PI2 comercial a la tinta de prueba a un nivel del 2%, es decir, en cantidades tales como para proporcionar aproximadamente la misma cantidad de titanio en cada tinta. Los resultados mostraron que la tinta promovida con VERTEC PI2 dio una adhesión del 80%, mientras que la tinta que contenía el promotor de la adhesión de la invención mostró una adhesión del 98%.

30

REIVINDICACIONES

1. Método para fabricar un promotor de la adhesión para su uso en una tinta de impresión, que comprende las etapas de
 - (a) mezclar una disolución de un polímero o una resina sintética con un compuesto de organofósforo que contiene un grupo P-OH o su sal, y entonces
 - (b) mezclar la mezcla formada en (a) con un compuesto de titanio seleccionado de uno o más del grupo que consiste en un haluro de titanio, alcóxido de titanio, haloalcóxido de titanio o un alcóxido de titanio condensado,
 en el que dicho polímero o resina sintética es una resina que contiene hidroxilo.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de organofósforo se selecciona de un éster de fosfato o una sal del mismo, un éster de fosfonato o una sal del mismo, un pirofosfato de alquilo o arilo, un ácido alquil o arilfosfónico o éster alquílico o arílico del mismo o una sal del mismo, un ácido dialquil o arilfosfínico o una sal del mismo, o una mezcla de más de uno de los compuestos mencionados anteriormente.
3. Método según la reivindicación 2, en el que el compuesto de organofósforo comprende un fosfato de dialquilo, un fosfato de diarilo, un fosfato de monoalquilo, un fosfato de monoarilo o una mezcla de dos o más de un fosfato de dialquilo, un fosfato de diarilo, un fosfato de monoalquilo y un fosfato de monoarilo.
4. Método según la reivindicación 3, en el que el compuesto de organofósforo comprende un fosfato de mono o dialquilo, o una mezcla de fosfatos de mono y dialquilo.
5. Método según la reivindicación 4, en el que el compuesto de organofósforo comprende un fosfato de monoalquilo que tiene una fórmula $(R^1O)PO(OH)_2$ o un fosfato de dialquilo que tiene una fórmula $(R^2O)(R^3O)PO(OH)$, en las que R^1 , R^2 y R^3 representan cada uno un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene habitualmente hasta 8 átomos de carbono, o una mezcla de dichos fosfatos de mono y dialquilo.
6. Método según cada una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la resina es una resina sintética que contiene hidroxilo que es adecuada para su uso en tintas de impresión.
7. Método según la reivindicación 8, en el que la resina que contiene hidroxilo tiene un índice de hidroxilo de desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 500, especialmente desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 400 en mg de KOH/g (sometido a prueba según la norma DIN 53 240).
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto de titanio es un alcóxido de titanio que tiene una fórmula general $Ti(OR)_4$ en la que R es un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono y cada grupo R es igual que o diferente de cada otro grupo R.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la cantidad de resina usada en la etapa (a) y compuesto de titanio usado en la etapa (b) proporcionan una razón en moles de OH:Ti en el intervalo de desde 0,25:1 hasta 4:1, en el que el contenido en OH es la cantidad de OH derivado del componente de resina calculada basándose en el índice de hidroxilo de la resina expresado como mg de KOH/g.
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la cantidad de compuesto de organofósforo usado en la etapa (a) y compuesto de titanio usado en la etapa (b) se selecciona para proporcionar una razón en moles de grupos P-OH y/o P-OM con respecto a átomos de Ti en el intervalo de desde 0,25:1 hasta 2:1.
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la cantidad de componente de organofósforo usado en la etapa (a) y compuesto de titanio usado en la etapa (b) proporciona una razón en moles de P:Ti en el intervalo de desde 10:1 hasta 0,5:1.
12. Método para fabricar una formulación de tinta de impresión que comprende las etapas de:
 - preparar un promotor de la adhesión mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y combinar el promotor de la adhesión con al menos un aglutinante polimérico, un disolvente para el aglutinante polimérico y otros componentes de la tinta para formar la tinta.
13. Promotor de la adhesión para su uso en formulaciones de tinta de impresión que comprende el producto que puede obtenerse mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

14. Tinta de impresión que comprende:
- ii) al menos un aglutinante polimérico,
 - 5 iii) un disolvente para el aglutinante polimérico y
 - iv) un promotor de la adhesión, según la reivindicación 13.
15. Tinta de impresión según la reivindicación 14, que comprende además un tinte, un pigmento o un
10 opacificante.
16. Tinta de impresión según la reivindicación 14 o la reivindicación 15, en la que el promotor de la adhesión
 está presente a una concentración de desde el 1 hasta el 20% en peso, basándose en el peso total de la
15 tinta.
17. Tinta de impresión según la reivindicación 16, en la que el promotor de la adhesión está presente a una
 concentración de desde el 1 hasta el 6% en peso, basándose en el peso total de la tinta.