

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 105**

51 Int. Cl.:

C09D 11/02 (2014.01)

C09D 11/101 (2014.01)

C09D 201/00 (2006.01)

C08G 83/00 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/34 (2006.01)

C09D 11/102 (2014.01)

C08G 18/38 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2001 E 01978464 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015 EP 1334159**

54 Título: **Uso de poliuretanos hiperramificados para la preparación de tintas de impresión**

30 Prioridad:

31.10.2000 DE 10054054

30.05.2001 DE 10126200

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

16.12.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRUCHMANN, BERND;
BEDAT, JOELLE;
KACZUN, JÜRGEN y
POGANIUCH, PETER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 554 105 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 poliuretanos hiperramificados para la preparación de tintas de impresión

La presente invención se refiere al uso de poliuretanos hiperramificados para la preparación de tintas de impresión y de lacas para impresión. La invención se refiere además a tintas de impresión y lacas para impresión que contienen poliuretanos hiperramificados como aglutinante.

En los denominados procedimientos de impresión mecánicos tales como impresión offset, impresión en relieve, impresión flexográfica, impresión en huecograbado o serigrafía se transfiere la tinta de impresión al material de impresión mediante contacto de una plancha impresora o un molde de impresión dotados de tinta de impresión con el material de impresión. Las tintas de impresión para estos procesos de impresión comprenden habitualmente disolventes, colorantes, aglutinantes así como eventualmente distintos aditivos. Los aglutinantes sirven para la formación de la película de color y la fijación de las partes constituyentes tales como por ejemplo pigmentos o cargas en la película de color. Dependiendo de la consistencia, las tintas de impresión de este tipo contienen habitualmente entre el 10 % y el 50 % en peso de aglutinante. Las tintas de impresión para procedimientos de impresión mecánicos comprenden tintas de impresión pastosas con alta viscosidad para la impresión offset y la impresión en relieve así como tintas de impresión líquidas con viscosidad comparativamente baja para la impresión flexográfica y la impresión en huecograbado. Otras particularidades se dan a conocer por ejemplo en "Printing Inks" - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición, 1999 Electronic Release.

Las lacas para impresión se aplican o bien como imprimación sobre el material de impresión (la denominada "capa de fondo") o se aplica tras el proceso de impresión como revestimiento sobre el material de impresión impreso. Las lacas para impresión se usan por ejemplo para la protección de la imagen de impresión, para la mejora de la adherencia de la tinta de impresión sobre el material de impresión o para fines estéticos. La aplicación se realiza habitualmente *in-line* por medio de un dispositivo de lacado en la impresora. Las lacas para impresión no contienen colorante, sin embargo están compuestas aparte de eso normalmente de igual manera que las tintas de impresión.

Los poliuretanos o derivados de poliuretano se conocen como partes constituyentes habituales de tintas de impresión. A modo de ejemplo se remite en este punto a los documentos US 5.556.925, EP-A 451 657 o US 5.886.091. Los poliuretanos se usan con frecuencia como aglutinantes en tintas de impresión líquidas acuosas o que contienen disolventes para la impresión de envases industrial para la fabricación de medios de envasado tales como cartonajes, bolsas, sacos pesados, envases para productos congelados o papeles de regalo. Los poliuretanos modificados de manera adecuada se usan, sin embargo, también en tintas de impresión pastosas. Así, por ejemplo el documento EP-A 451 657 da a conocer poliuretanos modificados con aceites secantes como aglutinante para tintas de impresión offset de curado oxidativo.

Para obtener el poliuretano adecuado para el fin de aplicación respectivamente deseado, se ha propuesto el uso de los más diversos componentes monoméricos u oligoméricos para la preparación de los aglutinantes. A modo de ejemplo se remite en este punto a los documentos US 5.556.925, JP-A 55 120 680, JP-A 03 296 577 o JP-A 11 166 148. Sin embargo, un modo de procedimiento de ese tipo es complicado y no económico por la necesidad de tener que preparar muchos componentes en pequeñas cantidades y pasar muchas síntesis en tamaños de carga pequeños. Sería muy deseable poder preparar poliuretanos para los más diversos fines de aplicación en el sector de tintas de impresión según un esquema de síntesis sencillo y a ser posible normalizado de componentes sencillos.

El documento US5319052 da a conocer un procedimiento de dos etapas para la síntesis de aglutinantes para tintas de impresión. En la etapa A se sintetizan en primer lugar poliésteres con OH terminal (ramificados de manera discrecional). En la etapa de procedimiento B se enlazan entre sí los poliésteres obtenidos por medio de unidades de PU. El enlace por medio de unidades de PU en la etapa B se realiza mediante reacción de los poliésteres con ácidos polihidroxicarboxílicos discrecionales y poliisocianatos discrecionales. Dependiendo del tipo y de la cantidad de los componentes, del número de grupos OH e isocianato así como de las condiciones de reacción pueden producirse unidades de PU lineales, ramificadas de manera discrecional o incluso reticuladas. El documento US5319052 no contiene ningún tipo de indicación de si pueden obtenerse y cómo pueden obtenerse poliuretanos hiperramificados.

Además, en tintas de impresión existe ahora como antes la necesidad de mejora en propiedades de aplicación técnica importantes, tales como por ejemplo la adherencia sobre el material de impresión.

En la impresión sobre materiales de impresión no absorbentes, tales como por ejemplo láminas de polímero o de metal, no puede introducirse la tinta de impresión de manera natural en el material de impresión, sino que tras la evaporación del disolvente permanece una película seca sobre el material de impresión. Las tintas de impresión para este tipo de materiales de impresión deben presentar, por tanto, propiedades de formación de película muy buenas así como una resistencia al desgaste y adherencia muy especialmente buena, para que la película de impresión en caso de sollicitación mecánica no se desprenda de nuevo de la base. Las tintas de impresión con aglutinantes convencionales no presentan una adherencia suficiente en muchos materiales de impresión, de modo que deben añadirse agentes adherentes, tales como determinados silanos o titanatos. A modo de ejemplo se remite en este punto al documento US 5.646.200. Por motivos económicos así como para la simplificación de la

formulación sería deseable poder prescindir de esta adición. Además es deseable generalmente mantener lo más baja posible la proporción de componentes de bajo peso molecular y con ello componentes que pueden migrar en principio de la tinta de impresión. Además, sin embargo incluso con la adición de agentes adherentes no es satisfactoria la adherencia en todos los materiales de impresión, de modo que en este caso existe la necesidad de
5 mejor.

Los dendrímeros, arboroles, polímeros estallados en estrella (*starburst*), polímeros altamente ramificados e hiperramificados son designaciones para estructuras poliméricas que se caracterizan por una estructura ramificada y una alta funcionalidad. En el caso de los dendrímeros se trata de macromoléculas homogéneas molecularmente con una estructura altamente simétrica. Éstos se construyen en síntesis de múltiples etapas y son muy caras de manera correspondiente a esto.
10

A diferencia de esto, los polímeros altamente ramificados o hiperramificados no son homogéneos tanto molecular y estructuralmente como estructuralmente. Éstos presentan ramas de distinta longitud y ramificación. Para la síntesis de polímeros hiperramificados son adecuados en particular los denominados monómeros AB_x . Éstos presentan dos grupos funcionales distintos A y B, que pueden reaccionar entre sí con formación de un enlace. El grupo funcional A está contenido a este respecto solo una vez por molécula y el grupo funcional B dos o más veces. Mediante la reacción de los monómeros AB_x en cuestión entre sí se producen polímeros no reticulados con sitios de ramificación dispuestos regularmente. Los polímeros presentan en los extremos de cadena casi exclusivamente grupos B. Ciertas particularidades en más detalle pueden encontrarse por ejemplo en J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C37(3), 555 - 579 (1997).
15

Los dendrímeros y poliuretanos hiperramificados se conocen en principio. Ciertos ejemplos de esto se dan a conocer en los documentos WO 97/02304, DE-A 199 04 444 o US 5.936.055. Sin embargo, el uso de polímeros de este tipo para la preparación de tintas de impresión con un perfil de propiedades novedoso no se había conocido hasta ahora.
20

El objetivo de la invención era proporcionar tintas de impresión y lacas para impresión que contienen poliuretano con un perfil de propiedades novedoso, en las que se hayan preparado los poliuretanos usados según un principio de síntesis sencillo y que puedan adaptarse de manera sencilla a los diversos fines de aplicación. El objetivo de la invención era en particular proporcionar tintas de impresión que contienen poliuretano con adherencia mejorada. Sorprendentemente se encontró que este objetivo puede conseguirse mediante el uso de poliuretanos hiperramificados.
25

De manera correspondiente a esto se encontró el uso de poliuretanos hiperramificados para la preparación de tintas de impresión y lacas para impresión, así como tintas de impresión o lacas para impresión que contienen poliuretanos hiperramificados como aglutinante.
30

Con respecto a la invención ha de exponerse en particular lo siguiente:

el término "poliuretanos" en el sentido de esta invención comprende no solo aquellos polímeros que están enlazados exclusivamente mediante grupos uretano, sino en un sentido más general polímeros que pueden obtenerse mediante reacción de diisocianatos o poliisocianatos con compuestos con hidrógeno activo, y aquéllos que pueden estar enlazados mediante estructuras de uretano, sin embargo también por ejemplo mediante estructuras de urea, alofanato, biuret, carbodiimida, amida, uretonimina, uretdiona, isocianurato u oxazolidona o combinaciones de las mismas (véase por ejemplo "Kunststoff-Taschenbuch"/Saechtling, 26ª edición, página 491 y siguientes, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1995). En el término "poliuretanos" en el sentido de esta invención se encuentran en particular además poliurea-poliuretanos y poliureas.
35
40

La presente invención se realiza preferentemente con estructuras hiperramificadas propiamente dichas, es decir con polímeros molecular y estructuralmente no homogéneos. Sin embargo pueden usarse lógicamente también poliuretanos dendrímeros estructural y molecularmente homogéneos. El término "poliuretanos hiperramificados" en el sentido de esta invención comprende, por tanto, también poliuretanos dendrímeros.
45

La síntesis de los poliuretanos hiperramificados usados para la realización de la presente invención puede realizarse por ejemplo tal como se describe a continuación, sin que la invención se viera limitada con ello al uso de los poliuretanos sintetizados según este procedimiento de preparación.

Para la síntesis de los poliuretanos hiperramificados se usan preferentemente monómeros AB_x que presentan tanto grupos isocianato así como grupos que pueden reaccionar con grupos isocianato con formación de un enlace. En el caso de x se trata de un número natural entre 2 y 8. Preferentemente, x asciende a 2 o 3. En el caso de A o bien se trata de los grupos isocianato y en el caso de B de grupos reactivos con éstos o puede encontrarse el caso inverso.
50

En el caso de los grupos reactivos con los grupos isocianato se trata preferentemente de grupos OH, NH_2 , NH, SH o COOH.

Los monómeros AB_x pueden prepararse de manera conocida por medio de distintas técnicas.

Los monómeros AB_x pueden sintetizarse por ejemplo según el procedimiento dado a conocer por el documento WO
55

97/02304 usando técnicas de grupos protectores. A modo de ejemplo se explica esta técnica en la preparación de un monómero AB₂ a partir de 2,4-toluidiisocianato (TDI) y trimetilolpropano. En primer lugar se cubre uno de los grupos isocianato del TDI de manera conocida, por ejemplo mediante reacción con una oxima. El grupo NCO libre que queda se hace reaccionar con trimetilolpropano, reaccionando solo uno de los tres grupos OH con el grupo isocianato y estando protegidos los otros dos grupos mediante acetilación. Tras la separación del grupo protector se obtiene una molécula con un grupo isocianato y 2 grupos OH.

De manera especialmente ventajosa pueden sintetizarse las moléculas AB_x según el procedimiento dado a conocer por el documento DE-A 199 04 444, en el que no son necesarios los grupos protectores. En este procedimiento se usan di- o poliisocianatos y se hacen reaccionar con compuestos que presentan al menos dos grupos reactivos con grupos isocianato. Al menos uno de los componentes de reacción presenta grupos con reactividad distinta con respecto al otro componente de reacción. Preferentemente, los dos componentes de reacción presentan grupos con reactividad distinta con respecto al otro componente de reacción. Las condiciones de reacción se seleccionan de modo que puedan reaccionar solo determinados grupos reactivos entre sí.

Los di- y/o poliisocianatos preferentes son en particular isocianatos disponibles fácilmente y de manera económica, por ejemplo isocianatos aromáticos tales como 2,4-toluidiisocianato (2,4-TDI), 2,4'-difenilmetanodiisocianato (2,4'-MDI), triisocianatotolueno, o isocianatos alifáticos tales como hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (TDI), 2-butil-2-etilpentametildiisocianato, 2-isocianatopropilciclohexilisocianato, 2,4,4- o 2,2,4-trimetilhexametildiisocianato, 2,4'-metilenbis(ciclohexil)diisocianato y 4-metil-ciclohexano-1,3-diisocianato (H-TDI). Naturalmente pueden usarse también mezclas de los isocianatos mencionados.

Como compuestos con al menos dos grupos reactivos con isocianatos se usan preferentemente compuestos di-, tri- o tetrafuncionales, cuyos grupos funcionales presentan una reactividad distinta con respecto a grupos NCO. Se prefieren compuestos con al menos un grupo hidroxilo primario y al menos un grupo hidroxilo secundario, al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo mercapto, de manera especialmente preferente con al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo amino en la molécula, en particular aminoalcoholes, aminodiolos y aminotriolos, dado que la reactividad de grupo amino es claramente superior en comparación con el grupo hidroxilo en la reacción con isocianato.

Los ejemplos de los compuestos mencionados con al menos dos grupos reactivos con isocianatos son propilenglicol, glicerol, mercaptoetanol, etanolamina, N-metiletanol-amina, dietanolamina, etanolpropanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, 2-amino-1,3-propanodiol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol o tris(hidroximetil)-aminometano. Además pueden usarse también mezclas de los compuestos mencionados.

La preparación de una molécula AB₂ se explica a modo de ejemplo para el caso de un diisocianato con un aminodiol. Según esto se hace reaccionar en primer lugar un mol de un diisocianato con un mol de un aminodiol a bajas temperaturas, preferentemente en el intervalo entre -10 °C y 30 °C. En este intervalo de temperatura se realiza una supresión prácticamente completa de la reacción de formación de uretano y los grupos NCO del isocianato reaccionan exclusivamente con el grupo amino del aminodiol. La molécula AB_x formada presenta un grupo NCO libre así como dos grupos OH libres y puede usarse para la síntesis de un poliuretano hiperramificado.

Mediante calentamiento y/o adición de catalizador puede reaccionar esta molécula AB₂ intermolecularmente para dar un poliuretano hiperramificado. La síntesis del poliuretano hiperramificado puede realizarse ventajosamente sin aislamiento previo de la molécula AB_x en otra etapa de reacción a temperatura elevada, preferentemente en el intervalo entre 30 °C y 80 °C. Con el uso de la molécula AB₂ descrita con dos grupos OH y un grupo NCO se produce un polímero hiperramificado que presenta por molécula un grupo NCO libre así como (dependiendo del grado de polimerización) un número más o menos grande de grupos OH. La reacción puede realizarse hasta obtener altos rendimientos, de manera que se obtienen estructuras de muy alto peso molecular. Sin embargo, la reacción puede interrumpirse también por ejemplo mediante adición de compuestos monofuncionales adecuados o mediante adición de uno de los compuestos de partida para la preparación de la molécula AB₂ al obtener el peso molecular deseado. Dependiendo del compuesto de partida usado para la interrupción se producen moléculas o bien terminadas completamente con NCO o moléculas terminadas completamente con OH.

Como alternativa puede prepararse por ejemplo también una molécula AB₂ a partir de un mol de glicerol y 2 mol de TDI. A baja temperatura reaccionan preferentemente los grupos alcohol primario así como el grupo isocianato en la posición 4 y se forma un aducto que presenta un grupo OH y dos grupos isocianato y que puede hacerse reaccionar tal como se ha descrito a temperaturas más altas para dar un poliuretano hiperramificado. Se produce en primer lugar un polímero hiperramificado que presenta un grupo OH libre así como (dependiendo del grado de polimerización) un número más o menos grande de grupos NCO.

La preparación de los poliuretanos hiperramificados puede realizarse en principio sin disolvente, sin embargo preferentemente en disolución. Como disolvente son adecuados en principio todos los compuestos líquidos a la temperatura de reacción e inertes con respecto a los monómeros y polímeros.

Otros productos son accesibles mediante otras variantes de síntesis. A modo de ejemplo se mencionan en este punto:

las moléculas AB₃ pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de diisocianatos con compuestos con al menos 4 grupos reactivos con respecto a isocianatos. A modo de ejemplo se menciona la reacción de toluilendiisocianato con tris(hidroxi metil)-aminometano.

5 Para la interrupción de la polimerización pueden usarse también compuestos polifuncionales que pueden reaccionar con los respectivos grupos A. De esta manera pueden enlazarse varias moléculas hiperramificadas pequeñas para dar una molécula hiperramificada grande.

10 Los poliuretanos hiperramificados con ramas prolongadas de la cadena pueden obtenerse por ejemplo, usándose para la reacción de polimerización además de las moléculas AB_x adicionalmente, en la proporción molar de 1:1, un diisocianato y un compuesto que presenta dos grupos reactivos con grupos isocianato. Estos compuestos AA o BB adicionales pueden disponer también aún de otros grupos funcionales que, en las condiciones de reacción, no deben ser sin embargo reactivos con respecto a los grupos A o B. De esta manera pueden introducirse otras funcionalidades en el polímero hiperramificado.

Otras variantes de síntesis para poliuretanos hiperramificados se encuentran en nuestras solicitudes no publicadas hasta el momento con los números de registro DE 100 13 187.5 y DE 100 30 869.4.

15 Los poliuretanos hiperramificados y altamente funcionales obtenidos pueden usarse ya como tales para la preparación de tintas de impresión o de lacas para impresión, siempre y cuando los grupos funcionales obtenidos en el transcurso de la respectiva forma de realización de la síntesis sean adecuados para el uso deseado.

20 De manera especialmente ventajosa pueden hidrofobizarse, hidrofilizarse o transformarse los grupos funcionales. De esta manera se vuelven accesibles polímeros especialmente adaptados al respectivo uso de la tinta de impresión. Para la transformación son adecuados debido a su reactividad muy especialmente aquellos poliuretanos hiperramificados que presentan grupos isocianato. Lógicamente pueden transformarse también poliuretanos con OH o NH₂ terminal por medio de componentes de reacción adecuados.

25 Los ejemplos de grupos que se introducen por medio de componentes de reacción adecuados comprenden -COOH, -COOR, -CONHR, -CONH₂, -OH, -SH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SO₃H, -SO₃R, -NHCOOR, -NHCONH₂, -NHCONHR o -CN, sin que el listado deba estar limitado a esto. En el caso de los restos R de los grupos en cuestión se trata normalmente de restos alquilo de cadena lineal o ramificados o de restos arilo, que también pueden estar aún sustituidos, por ejemplo, de restos alquilo C₁-C₈ o de restos arilo C₅-C₁₂.

30 Los grupos que disponen de átomos de H suficientemente ácidos, pueden transformarse en las correspondientes sales mediante tratamiento con bases adecuadas. De manera análoga pueden transformarse grupos básicos con ácidos adecuados en las correspondientes sales. Debido a ello pueden obtenerse poliuretanos hiperramificados solubles en agua.

Mediante reacción de productos con NCO terminal con alcoholes y alquilaminas, en particular alcoholes y alquilaminas con restos alquilo C₈-C₄₀, pueden obtenerse productos hidrofobizados.

35 Los productos hidrofizados, sin embargo no iónicos pueden obtenerse mediante reacción de polímeros con NCO terminal con polieteralcoholes, tales como por ejemplo di-, tri- o tetra- o polietilenglicol, sin embargo prefiriéndose especialmente en este caso la reacción con poli(óxido de etileno)-alcoholes monofuncionales con respecto a grupos OH.

40 Los grupos ácido pueden introducirse por ejemplo mediante reacción con ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos mercaptocarboxílicos, ácidos hidroxisulfónicos o aminoácidos. Como ejemplos de componentes de reacción adecuados se mencionan ácido hidroxiacético, ácido hidroxipiválico, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 12-hidroxidodecanoico, ácido 2-hidroxietanosulfónico, ácido mercaptoacético, glicina, β-alanina o taurina.

45 Mediante reacción con compuestos que contienen grupos acrilato, tales como por ejemplo alcoholes que contienen grupos acrilato, tales como 2-hidroxietilacrilato o 2-hidroxietilmetacrilato, pueden obtenerse poliuretanos hiperramificados que presentan grupos olefínicos que pueden polimerizarse y que pueden usarse para la preparación de tintas de impresión de reticulación por radiación, en particular de tintas de impresión de reticulación por UV. Mediante reacción con alcoholes correspondientemente sustituidos pueden introducirse también grupos epóxido o viniléter y pueden aprovecharse para tintas de impresión de reticulación catiónica.

50 Los poliuretanos hiperramificados de secado oxidativo, que son adecuados en particular para tintas de impresión offset o de impresión en relieve, sin embargo también determinadas tintas de impresión en huecograbado, pueden obtenerse haciéndose reaccionar en primer lugar ácidos grasos monoinsaturados o poliinsaturados, en particular ácidos grasos C₈-C₄₀ con un alcohol alifático con al menos dos grupos OH, no debiéndose esterificar al menos un grupo OH. Por ejemplo pueden hacerse reaccionar ácido linoleico, ácido linolénico o ácido elaeosteárico. El éster de ácido graso obtenido que presenta aún grupos OH, se hace reaccionar entonces con los grupos NCO. Además pueden hacerse reaccionar los grupos NCO sin embargo también directamente con alcoholes que contienen grupos vinilo o alilo.

55

Pueden unirse también colorantes adecuados, por ejemplo en analogía al documento US 5.886.091 aquéllos que disponen de un espaciador de polioxialquileno con grupos OH libres, directamente al poliuretano hiperramificado. De esta manera se obtienen materiales con intensidad de color muy especial.

5 Pueden generarse también poliuretanos hiperramificados que presenten funcionalidades de distinto tipo. Esto puede realizarse por ejemplo mediante reacción con una mezcla de distintos compuestos. Por ejemplo pueden generarse tales poliuretanos dejándose reaccionar dos mol de TDI con una mezcla de un mol de trimetilolpropano y un mol de ácido dimetilolpropiónico. Según esto se obtiene un producto que dispone tanto de grupos ácido carboxílico como de grupos OH.

10 Además pueden obtenerse tales productos también debido a que se polimeriza con una molécula AB_x , se interrumpe la polimerización en el grado de conversión deseado y a continuación se hace reaccionar solo una parte de los grupos funcionales existentes originariamente, por ejemplo solo una parte de los grupos OH o de los grupos NCO. Por ejemplo, en caso de un polímero con NCO terminal de TDI y glicerol puede hacerse reaccionar la mitad de los grupos NCO con etanolamina y la otra mitad de los grupos NCO con ácido mercaptoacético.

15 Además puede hidrofobizarse de manera similar un polímero con OH terminal de isoforondiisocianato y dietanolamina, haciéndose reaccionar por ejemplo la mitad de los grupos OH con dodecilisocianato o con ácido dodecanoico.

20 La transformación de un poliuretano hiperramificado o la adaptación de las propiedades de polímero al problema de aplicación puede realizarse de manera ventajosa directamente a continuación de la reacción de polimerización, sin que se aísle previamente el poliuretano con NCO terminal. La funcionalización puede realizarse sin embargo también en una reacción separada.

Los poliuretanos hiperramificados que pueden obtenerse según el procedimiento descrito se usan para la preparación de tintas de impresión o de lacas para impresión. Éstos pueden usarse como aditivos, tales como por ejemplo como coadyuvante de dispersión, estabilizador o agente adherente. Sin embargo se prefiere muy especialmente el uso como aglutinante para tintas de impresión o lacas para impresión.

25 El grado de polimerización, la masa molar así como el tipo y número de grupos funcionales pueden seleccionarse por el experto dependiendo de la aplicación prevista.

30 Los poliuretanos hiperramificados usados de acuerdo con la invención para la preparación de tintas de impresión o lacas para impresión presentan sin embargo normalmente en promedio al menos 4 grupos funcionales. El número de grupos funcionales no está limitado en principio hacia arriba. Sin embargo, los productos con un número demasiado alto de grupos funcionales presentan con frecuencia propiedades no deseadas, tales como por ejemplo mala solubilidad o una viscosidad muy alta. Por tanto, los poliuretanos hiperramificados usados de acuerdo con la invención presentan normalmente no más de en promedio 100 grupos funcionales. Preferentemente, los poliuretanos hiperramificados presentan de 4 a 30 y de manera especialmente preferente de 4 a 20 grupos funcionales.

35 Las masas molares de los poliuretanos hiperramificados usados de acuerdo con la invención dependen de la respectiva aplicación y se seleccionan correspondientemente por el experto. Han dado buen resultado los productos con un promedio en peso M_w de 500 a 50 000 g/mol, preferentemente de 1000 a 20000 g/mol y de manera especialmente preferente de 1000 a 10000 g/mol.

40 Los poliuretanos hiperramificados usados de acuerdo con la invención pueden actuar como único aglutinante para la tinta de impresión o la laca para impresión, sin embargo pueden usarse también mezclas de varios poliuretanos hiperramificados distintos o también poliuretanos hiperramificados en mezcla con otros aglutinantes.

45 Los poliuretanos hiperramificados pueden usarse tanto para tintas de impresión y lacas para impresión que contienen disolventes, como también para tintas de impresión y lacas para impresión de curado por radiación, en particular para tintas de impresión y lacas para impresión de curado por UV, que no comprenden normalmente disolventes o en todo caso cantidades bajas de los mismos.

Las tintas de impresión que contienen disolvente de acuerdo con la invención comprenden al menos un disolvente o una mezcla de distintos disolventes, al menos un colorante, uno o varios aglutinantes así como opcionalmente otros aditivos.

50 Las lacas para impresión que contienen disolvente de acuerdo con la invención comprenden al menos un disolvente o una mezcla distintos disolventes, uno o varios aglutinantes así como opcionalmente otros aditivos.

55 En el caso de al menos uno de los aglutinantes se trata de un poliuretano hiperramificado. Pueden usarse también varios poliuretanos hiperramificados distintos como aglutinante. Los grupos funcionales, en particular los grupos funcionales terminales pueden seleccionarse dependiendo de la respectiva aplicación. En particular como grupos funcionales han dado buen resultado $-COOH$, $-CONH_2$, $-OH$, $-SH$, $-NH_2$, $-HNR$, $-NR_2$, $-SO_3H$ así como sales o derivados de estos grupos. Los poliuretanos hiperramificados con OH terminal o con COOH terminal han resultado

muy especialmente ventajosos para tintas de impresión de envases para la impresión de láminas de poliolefina, de PET o de poliamida. Es especialmente ventajoso para este fin de aplicación el uso de poliuretanos hiperramificados que comprenden tanto grupos OH como grupos COOH.

5 Los poliuretanos hiperramificados pueden usarse en mezcla con otros aglutinantes, suponiéndose que mediante el mezclado no se producen efectos indeseados, tales como por ejemplo precipitaciones. Los ejemplos de otros aglutinantes comprenden polivinilbutiral, nitrocelulosa, poliamidas o poliacrilatos o copolímeros de poliacrilato. Ha resultado especialmente ventajoso el uso de los poliuretanos hiperramificados en mezcla con nitrocelulosa. Como aglutinante se usa habitualmente del 10 - 50 % en peso, con respecto a la suma de todas las partes constituyentes.

10 Los disolventes sirven para disolver el aglutinante, sin embargo sirven también para el ajuste de propiedades importantes tales como la viscosidad o el ajuste de la velocidad de secado. El tipo de disolvente depende del respectivo fin de uso de la tinta de impresión y como disolvente o como partes constituyentes de mezclas de disolventes pueden usarse en principio de manera conocida los disolventes habituales para tintas de impresión. Esta elección está limitada únicamente debido a que el poliuretano hiperramificado usado respectivamente debe presentar en el disolvente una solubilidad suficiente. Los ejemplos de disolventes de este tipo o componentes de mezclas de disolventes comprenden hidrocarburos tales como tolueno o xileno, aceites minerales de alto punto de ebullición o aceites vegetales tales como por ejemplo aceite de soja, alcoholes tales como por ejemplo etanol, 1-propanol, 2-propanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, alcohol sustituido tal como por ejemplo etoxipropanol, ésteres tales como por ejemplo acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de n-propilo o n-butilo. Pueden usarse lógicamente también mezclas de distintos disolventes. Como disolventes en principio son adecuados además agua o una mezcla de disolventes predominantemente acuosa. Dependiendo del tipo de la tinta de impresión o de la laca para impresión se usan habitualmente del 20 % al 80 % en peso de disolvente, con respecto a la suma de todas las partes constituyentes.

25 Como colorantes pueden usarse las sustancias colorantes habituales para tintas de impresión, en particular pigmentos habituales. Los ejemplos son pigmentos inorgánicos tales como por ejemplo pigmentos de dióxido de titanio o pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de interferencia, hollines, metal en polvo tal como en particular aluminio, latón o cobre en polvo, así como pigmentos orgánicos tales como pigmentos azoicos, de ftalocianina o de isoindolina. Lógicamente pueden usarse también mezclas de distintos colorantes o sustancias colorantes. Pueden usarse también sustancias colorantes orgánicas solubles. De manera especialmente ventajosa pueden unirse sustancias colorantes solubles a través de un espaciador adecuado directamente en el poliuretano hiperramificado, de manera que se obtengan tintas de impresión de especial intensidad de color. La cantidad de colorante asciende habitualmente a del 5 - 25 % en peso, con respecto a la suma de todas las partes constituyentes de la tinta de impresión. Las lacas para impresión no contienen naturalmente ningún colorante.

35 Las tintas de impresión o las lacas para impresión de acuerdo con la invención pueden comprender opcionalmente otros aditivos y coadyuvantes. Los ejemplos de aditivos y coadyuvantes son cargas tales como carbonato de calcio, oxihidrato de aluminio o silicato de aluminio o magnesio. Las ceras aumentan la resistencia a la abrasión y sirven para el aumento de la capacidad de deslizamiento. Los ejemplos son en particular ceras de polietileno, ceras de polietileno oxidadas, ceras de petróleo o ceras de ceresina. Las amidas de ácidos grasos pueden usarse para aumentar la lisura de la superficie. Los plastificantes sirven para aumentar la elasticidad de la película secada. Ciertos ejemplos son ésteres de ácido ftálico tales como ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de dioctilo, ésteres de ácido cítrico o ésteres de ácido adípico. En tintas de impresión de secado oxidativo pueden usarse sustancias secantes tales como determinadas sales de cobalto, manganeso o cerio. Para la dispersión de los pigmentos pueden usarse coadyuvantes de dispersión. En las tintas de impresión o las lacas para impresión de acuerdo con la invención puede prescindirse ventajosamente de agentes adherentes, sin que con ello deba estar excluido el uso de agentes adherentes. La cantidad total de todos los aditivos y coadyuvantes no sobrepasa habitualmente el 20 % en peso, con respecto a la suma de todas las partes constituyentes y asciende preferentemente a del 0 - 10 % en peso.

50 La preparación de las tintas de impresión o las lacas para impresión que contienen disolvente de acuerdo con la invención puede realizarse de manera en principio conocida mediante mezclado intenso o dispersión intensa de las partes constituyentes en aparatos habituales tales como por ejemplo dispositivos agitadores, molinos de bolas agitadores o un molino de tres cilindros. Ventajosamente se prepara en primer lugar una dispersión de pigmento concentrada con una parte de los componentes que más tarde se procesa posteriormente con otras partes constituyentes y otros disolventes para obtener la tinta de impresión acabada.

Las tintas de impresión que pueden curarse por radiación de acuerdo con la invención comprenden al menos un colorante, uno o varios aglutinantes así como opcionalmente otros aditivos.

55 Las lacas para impresión que pueden curarse por radiación de acuerdo con la invención comprenden al menos uno o varios aglutinantes así como opcionalmente otros aditivos.

Normalmente se usa respectivamente aún un diluyente reactivo.

Como colorante pueden usarse en principio los colorantes habituales, conocidos también en tintas que contienen

disolvente. Habitualmente se usan del 5 % al 25 % en peso de colorante con respecto a la suma de todas las partes constituyentes. Para lacas para impresión no se usa ningún colorante.

5 Para el curado por radiación se usan de manera conocida radiación electromagnética rica en energía, en particular radiación UV o rayos de electrones. En el curado por medio de rayos de electrones no es necesario un iniciador adicional. En el curado por medio de radiación UV es necesario adicionalmente un fotoiniciador o un sistema de fotoiniciadores como componente de la tinta de impresión. El curado puede realizarse a este respecto en principio por radicales o catiónicamente.

10 En el caso de al menos uno de los aglutinantes se trata de un poliuretano hiperramificado que presenta grupos que pueden reticularse. En particular son adecuados los poliuretanos hiperramificados que presentan grupos olefínicos o grupos viniléter o epóxido, introduciéndose estos grupos de la manera ya expuesta. El poliuretano hiperramificado usado puede presentar a este respecto exclusivamente grupos que pueden reticularse de este tipo, sin embargo puede presentar ventajosamente también grupos que pueden reticularse en combinación con otros grupos, siempre y cuando los grupos usados sean compatibles entre sí. En particular es adecuada la combinación de grupos COOH y/o OH con grupos olefínicos. Los grupos COOH y/o OH proporcionan ventajosamente una adherencia mejor en comparación con sistemas sin grupos de este tipo. Lógicamente pueden usarse también dos o más poliuretanos hiperramificados distintos o mezclas de poliuretanos hiperramificados con otros polímeros que pueden reticularse, siempre y cuando sean compatibles los polímeros respectivamente entre sí. Habitualmente se usan del 50-90 % en peso de aglutinante con respecto a la suma de todas las partes constituyentes.

20 La tinta de impresión que puede curarse por radiación o la laca para impresión que puede curarse por radiación comprende además normalmente al menos un diluyente reactivo, en particular para el ajuste de la viscosidad de la tinta de impresión. Como diluyente reactivo pueden usarse los diluyentes reactivos habituales, conocidos en principio por el experto. Los ejemplos comprenden acrilato de butilo, acrilato de (2-etilhexilo), así como en particular acrilatos polifuncionales tales como di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol o tri(met)acrilato de trimetilolpropano. Otros ejemplos comprenden viniléteres tales como por ejemplo n-butilviniléter, 1,4-butanodioldiviniléter o dietilenglicoldiviniléter o glicidiléteres tales como por ejemplo butilglicidiléter o etilenglicoldiglicidiléter. La cantidad de diluyente reactivo se determina por el experto, dependiendo del uso deseado de la tinta de impresión de acuerdo con la invención. Habitualmente debía usarse sin embargo no más del 30 % en peso de diluyente reactivo en la tinta de impresión con poliuretano hiperramificado.

25 Dado que la cantidad de diluyente reactivo para reducir la viscosidad no puede elevarse de manera discrecional, se usan para tintas de impresión líquidas para el sector de envases polímeros con masa molar más bien baja y funcionalidad no demasiado alta. Han dado buen resultado para esta aplicación polímeros hiperramificados con masas molares promedio por debajo de 10000 g/mol, especialmente han dado buen resultado aquéllos con menos de 5000 g/mol, sin que con ello deba excluirse completamente el uso de polímeros con masas molares más altas. En caso de tintas de impresión pastosas pueden usarse también poliuretanos hiperramificados con masa molar más alta.

30 Como fotoiniciadores o sistemas de fotoiniciadores pueden usarse los fotoiniciadores habituales para la polimerización por radicales o la polimerización catiónica. Los ejemplos comprenden benzofenona y derivados de benzofenona, derivados de éter de bezoína u óxidos de diacilfosfina para tintas de impresión de curado por radicales así como determinadas sales de sulfonio para tintas de impresión de curado catiónico. En tintas de impresión de curado por UV se usan habitualmente del 5 - 15 % en peso de fotoiniciador con respecto a la suma de todas las partes constituyentes. Pueden usarse adicionalmente aditivos habituales.

35 El uso de disolventes en sistemas de curado por UV no es generalmente ni deseable ni conveniente. La tinta de impresión que puede curarse por UV de acuerdo con la invención puede comprender sin embargo lógicamente en casos especiales adicionalmente un disolvente.

40 Las tintas de impresión líquidas o las lacas para impresión de acuerdo con la invención presentan, en comparación con los correspondientes productos con aglutinantes convencionales, una adherencia claramente mejorada en particular sobre materiales de impresión no absorbentes, tales como láminas de metal o láminas de plástico, tanto en la impresión lateral como en la impresión frontal. La adición de agentes adherentes no es necesaria normalmente. Debido a estas propiedades son adecuadas también de manera excelente para la fabricación de envases de material compuesto. Para ello se laminan conjuntamente por ejemplo láminas de poliolefina o láminas de PET impresas con la tinta de impresión con otra lámina de plástico o de metal. Los laminados obtenidos presentan una excelente fuerza de adherencia, también en condiciones intensificadas, tales como por ejemplo con calentamiento en agua o con esterilización con vapor de agua.

45 Además pueden adaptarse las tintas de impresión o lacas para impresión para distintas aplicaciones mediante el procedimiento de preparación descrito para los poliuretanos hiperramificados de manera especialmente sencilla. Así puede sintetizarse un polímero base, por ejemplo con isocianato o funcionalidades OH a mayor escala. La adaptación al respectivo fin de uso puede realizarse entonces a escala más pequeña por lotes por medio de la introducción de grupos funcionales de distinto tipo y número. A partir de algunos módulos ABx de distinta estructura y algunos agentes de funcionalización es accesible ya mediante combinación por pares un gran número de

poliuretanos hiperramificados distintos de las más diversas propiedades. El uso de poliuretanos hiperramificados para la preparación representa, por consiguiente, una contribución esencial a la normalización y a la producción económica de tintas de impresión.

5 Los siguientes ejemplos explicarán en más detalle la invención, sin que debido a ello se limite el alcance de la invención.

Para los ejemplos se usaron los siguientes poliuretanos hiperramificados:

Polímero 1: poliurea-poliuretano hiperramificado de hexametilendiisocianato (HDI) y dietanolamina (DEA), con OH terminal

10 Se dispusieron 672 g de HDI, disueltos en 672 g de dimetilacetamida (DMAc), con cobertura de nitrógeno y se enfriaron hasta 0 °C. A esta temperatura se añadió a continuación con buena agitación una disolución de 422 g de dietanolamina en 422 g de DMAc en el intervalo de 120 min. Tras la adición se calentó la disolución de reacción hasta 50 °C y la reducción del contenido en NCO se siguió volumétricamente. Al obtener un contenido en NCO del 3,4 % en peso se enfrió hasta 20 °C, se añadieron otra vez 162 g de dietanolamina, disueltos en 162 g de DMAc, y se agitó posteriormente durante 30 min. La disolución de reacción se liberó del disolvente a
15 continuación en un rotavapor a vacío. El producto de reacción presentaba los siguientes parámetros:

Masa molar promedio calc.: 1840 g/mol

Funcionalidad promedio: aproximadamente 9 OH

Polímero 2: poliurea-poliuretano hiperramificado de hexametilendiisocianato (HDI) y diisopropanolamina (DIIPA), con OH terminal

20 Se dispusieron 672 g de HDI, disueltos en 672 g de tetrahidrofurano seco (THF), con cobertura de nitrógeno y se enfriaron hasta 0 °C. A esta temperatura se añadió con buena agitación una disolución de 532 g de DIIPA en 532 g de THF en el intervalo de 60 min. Tras la adición se calentó la mezcla de reacción hasta 50 °C y la reducción del contenido en NCO se siguió volumétricamente. Al obtener un contenido en NCO del 2,2 % en peso se enfrió hasta 20 °C, se añadieron otra vez 180 g de DIIPA, disueltos en 180 g de THF, y se agitó posteriormente durante
25 30 min. La disolución de reacción se liberó del disolvente a continuación en un rotavapor a vacío. El producto de reacción presentaba los siguientes parámetros:

masa molar promedio calc.: 1037 g/mol

Funcionalidad promedio: aproximadamente 6 OH

Polímero 3: poliuretano hiperramificado de isoforondiisocianato (IPDI), trimetilolpropano (TMP) y β -alanina, con COOH terminal

30 Se dispusieron 1000 g de IPDI con cobertura de nitrógeno y en el intervalo de 1 min se añadieron 300 g de TMP, disueltos en 1300 g de acetato de etilo, con buena agitación. Tras la dosificación de 0,2 g de dilaurato de dibutilestaño se agitó la mezcla de reacción a 50 °C y la reducción del contenido en NCO se siguió volumétricamente. Al obtener un contenido en NCO del 4,2 % en peso se añadieron 75 g de tosilisocianato como agente interruptor. Se agitó posteriormente aún durante 1 h y a continuación se separó el disolvente en un rotavapor. El producto de reacción presentaba una funcionalidad promedio con respecto a NCO de 7.
35

Se disolvieron 400 g de este producto de reacción que contenía grupos NCO en 400 g de acetona seca y se calentaron hasta 50 °C. A continuación se añadió una mezcla compuesta de 16 g de NaOH en 160 g de agua y 36 g de β -alanina en 80 g de acetona. Tras la adición precipitó un sólido. La suspensión se agitó aún durante 30 min a 50 °C y a continuación se separó la mezcla de disolventes en un rotavapor a vacío. El residuo se disolvió en 2000 ml de agua y se neutralizó con ácido clorhídrico diluido. El producto final precipitado se separó por filtración con succión y se secó a vacío.
40

Masa molar promedio calc.: 3758 g/mol

Funcionalidad promedio: aproximadamente 7 COOH

45 Polímero 4: poliuretano hiperramificado de isoforondiisocianato (IPDI), trimetilolpropano (TMP), polímero de HDI y β -alanina, con COOH terminal

Se dispusieron 500 g de IPDI con cobertura de nitrógeno y en el intervalo de 1 min se añadieron 150 g de TMP, disueltos en 650 g de acetato de etilo, con buena agitación. Tras la dosificación de 0,2 g de dilaurato de dibutilestaño se agitó la mezcla de reacción a 50 °C y la reducción del contenido en NCO se siguió volumétricamente. Al obtener un contenido en NCO del 5,8 % en peso se añadieron 172 g de BASONAT HI 100 (poliisocianato a base de HDI, BASF AG, contenido en NCO del 22 % en peso) como agente interruptor. Se agitó posteriormente aún durante 3 h y a continuación se separó el disolvente en un rotavapor. El producto de reacción presentaba una funcionalidad promedio con respecto a NCO de aproximadamente 13.
50

Se disolvieron 1000 g de este producto de reacción que contenía grupos NCO en 1000 g de acetona seca. A continuación se añadió una mezcla compuesta de 47 g de NaOH en 470 g de agua y 105 g de β -alanina en 235 g de acetona, la mezcla de reacción se agitó aún durante 30 min a 40 °C y a continuación se separó la mezcla de disolventes en un rotavapor a vacío. El residuo se disolvió en agua y se neutralizó con ácido clorhídrico diluido, el
55

producto final precipitado se separó por filtración con succión y se secó a vacío.
 Masa molar promedio calc.: 7248 g/mol
 Funcionalidad promedio: aproximadamente 13 COOH

5 Polímero 5: poliuretano hiperramificado de 2,4-toluidiisocianato (TDI), trimetilolpropano, 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI) y ácido hidroxipiválico, con COOH terminal

Se dispusieron 400 g de 2,4-TDI con cobertura de nitrógeno y con buena agitación en el intervalo de 1 min se añadieron 155 g de TMP, disueltos en 555 g de 2-butanona. Tras la dosificación de 0,2 g de dilaurato de dibutilestaño se agitó la mezcla de reacción a 60 °C y la reducción del contenido en NCO se siguió volumétricamente. Al obtener un contenido en NCO del 6,5 % en peso se añadieron 94 g de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, disueltos en 94 g de 2-butanona y se agitó durante 3 h a 60 °C. Entonces se añadieron 114 g de ácido hidroxipiválico, disueltos en 280 g de 2-butanona, y 0,1 g de dilaurato de dibutilestaño, se agitó posterior durante 8 h a 60 °C y finalmente se añadieron 100 g de metanol. La mezcla de disolventes se separó en un rotavapor y el producto se secó a vacío.

10 Masa molar promedio calc.: 2723 g/mol
 15 Funcionalidad promedio: aproximadamente 6 COOH

Polímero 6: poliuretano hiperramificado de hexametildiisocianato (HDI), ácido dimetilolpropiónico (DMPA) y trimetilolpropano (TMP), con COOH terminal y OH terminal

Se dispusieron 100 g de HDI, disueltos en 250 g de dimetilacetamida (DMAc), con cobertura de nitrógeno. A continuación se añadieron con buena agitación en el intervalo de 1 min 79,7 g de ácido dimetilolpropiónico, disueltos en 115 g de DMAc. Tras la dosificación de 0,2 g de dilaurato de dibutilestaño se calentó la mezcla de reacción hasta 70 °C y la reducción del contenido en NCO se siguió volumétricamente. Al obtener un contenido en NCO del 1,5 % en peso se añadieron 13,5 g de trimetilolpropano, disueltos en 50 g de DMAc y se agitó posteriormente aún durante 1 h a 70 °C. A continuación se liberó el producto del disolvente en un rotavapor a vacío.

20 Masa molar promedio calc.: 2793 g/mol
 25 Funcionalidad promedio: aproximadamente 9 COOH y 3 OH

Polímero 7: poliuretano hiperramificado de isoforondiisocianato (IPDI), ácido dimetilolpropiónico (DMPA), trimetilolpropano (TMP) y politetrahydrofurano, con COOH terminal y OH terminal

Se dispusieron 222 g de IPDI con cobertura de nitrógeno. A continuación en el intervalo de 1 min se añadió la mezcla de 67 g de TMP y 67 g de ácido dimetilolpropiónico, disueltos en 356 g de DMAc, con buena agitación. Tras la dosificación de 0,4 g de dilaurato de dibutilestaño se calentó la mezcla de reacción hasta 60 °C, se agitó a esta temperatura y la reducción del contenido en NCO se siguió volumétricamente. Al obtener un contenido en NCO del 1,0 % en peso se añadieron 32 g de PolyTHF 250 (politetrahydrofurano, masa molar promedio de 250 g/mol, BASF AG) y se agitó posteriormente durante 3 h a 60 °C. Durante este tiempo se redujo el contenido en NCO de la mezcla hasta el 0 %. El producto se liberó del disolvente a continuación en un rotavapor a 60 °C a vacío.

30 Masa molar promedio calc.: 4408 g/mol
 35 Funcionalidad promedio: aproximadamente 6 COOH y 8 OH

Polímero 8: poliuretano hiperramificado de hexametildiisocianato (HDI), ácido dimetilolpropiónico (DMPA) y trimetilolpropano (TMP), con COOH terminal y OH terminal

Se dispusieron 400 g de HDI a temperatura ambiente con cobertura de nitrógeno. A continuación se añadió con buena agitación en el intervalo de 2 min una mezcla de 160 g de ácido dimetilolpropiónico, 160 g de trimetilolpropano y 720 g de DMAc. Tras la dosificación de 0,5 g de dilaurato de dibutilestaño se calentó la mezcla de reacción hasta 70 °C y la reducción del contenido en NCO se siguió volumétricamente. Al obtener un contenido en NCO del 0,9 % en peso se añadieron 100 g de metanol y se agitó posteriormente aún durante 30 min a 70 °C. A continuación se libera el producto del disolvente en un rotavapor a vacío.

40 Masa molar promedio calc.: 2451 g/mol
 45 Funcionalidad promedio: aproximadamente 4 COOH y 5 OH

Tintas de impresión de acuerdo con la invención con poliuretanos hiperramificados

La calidad de las tintas de impresión de acuerdo con la invención se determinó por medio de la fuerza de adherencia de la tinta de impresión.

50 Para ello se realizaron dos series de ensayo:

Por un lado se determinó la fuerza de adherencia de la película de tinta de impresión sobre distintos materiales de impresión.

55 Por otro lado se usaron las tintas de impresión para la fabricación de materiales compuestos de láminas (laminados) y se determinó la fuerza de adherencia en distintas condiciones. Los materiales compuestos de láminas se usan por ejemplo para la preparación de envases de material compuesto.

Ejemplos 1 - 16

Determinación de fuerzas de adherencia de los sistemas de tinta de impresión que contienen polímeros hiperramificados sobre distintos materiales de impresión en comparación con un sistema convencional

Procedimiento de medición de resistencia Tesa

- 5 El procedimiento de prueba “resistencia Tesa” sirve para la determinación de la adherencia de una película de tinta de impresión sobre el material de impresión.

Preparación de las muestras

La tinta diluida hasta la viscosidad de impresión se imprime sobre el material de impresión descrito anteriormente o se coloca con un rasqueta de 6 µm.

- 10 Realización de la prueba

Se adhiere una tira de cinta Tesa (cinta adhesiva con 19 mm de ancho (artículo BDF 4104, Beiersdorf AG) sobre la película de tinta de impresión, se aprieta uniformemente y se despega de nuevo tras 10 segundos. Este proceso se repite 4 veces en el mismo sitio de la probeta respectivamente con una nueva tira de cinta Tesa. Cada tira Tesa se pega sucesivamente sobre un papel blanco, en caso de tintas blancas sobre papel negro. La prueba se realiza inmediatamente tras la aplicación de la tinta.

- 15

Evaluación

Se realiza una comprobación visual de la superficie de la probeta para determinar deterioro. La puntuación se realiza de 1 (muy mala) a 5 (muy buena).

Para los ejemplos se seleccionó la siguiente formulación convencional (partes en peso):

- 20 70,0 preparación de pigmento (BASF sistemas de impresión)
 8,0 nitrocelulosa (Wolf)
 1,0 oleamida (Croda)
 0,5 ceras de PE (BASF AG)
 2,0 ftalato de dibutilo (Brenntag)
 25 10,5 etanol
 6,0* co-aglutinante de poliuretano (de acuerdo con las tablas 1 y 2)
 2,0** quelato de titanio (Du Pont)
 * = el poliuretano se preparó como disolución al 75 % en etanol
 ** = el quelato de titanio se suprimió en la segunda serie de ensayo (tabla 2).

- 30 Tabla 1: aglutinante de PU convencional en comparación con poliuretanos hiperramificados

Ejemplo	Co-aglutinante	Material de impresión (lámina)		
		PP	PET Melinex 800	PA Walomid XXL
1 (comparación)	poliuretano convencional (PUR 7313, BASF)	5	3	1
2	polímero 1	4	5	4,5
3	polímero 2	5	5	4,5
4	polímero 3	3,5	4,5	3,5
5	polímero 5	5	3	4
6	polímero 6	5	5	5
7	polímero 7	5	4	5
8	polímero 8	5	5	3

Tabla 2: sistemas sin quelato de titanio como agente adherente

Ejemplo	Co-aglutinante	Material de impresión (lámina)		
		PP	PET Melinex 800	PA Walomid XXL
9 (comparación)	poliuretano convencional (PUR 7313, BASF)	1	1	1
10	polímero 1	4	4,5	4,5
11	polímero 3	4	4,5	4
12	polímero 4	5	4,5	4,5
13	polímero 5	5	5	3
14	polímero 6	5	5	5
15	polímero 7	5	4	5
16	polímero 8	5	5	5

PP = polipropileno
 PET = poli(tereftalato de etileno)
 PA = poliamida

Los ejemplos muestran que la adherencia de la tinta de impresión de acuerdo con la invención sobre distintos sustratos es considerablemente mejor que con el uso de poliuretanos convencionales como aglutinante. Con el uso de poliuretanos convencionales debe añadirse un agente adherente forzosamente para poder conseguir al menos en algunos casos resultados útiles. En PA es la adherencia insatisfactoria a pesar del agente adherente. Mediante la sustitución del poliuretano convencional por poliuretanos hiperramificados puede aumentarse la fuerza de adherencia. De manera especialmente ventajosa puede prescindirse de agentes adherentes. Con poliuretanos hiperramificados se consiguen no obstante en todos los casos una adherencia excelente.

5

10 **Ejemplos 17 y 18:**

Uso de la tinta de impresión de acuerdo con la invención para la preparación de laminados

Para la preparación de envases de material compuesto se unen mediante laminación láminas de polímero impresas, por ejemplo láminas de PE o de PP, con otros materiales, tales como por ejemplo láminas de metal. Las propiedades de aplicación importantes de laminados de este tipo para su uso como envase de material compuesto son además de la resistencia del material compuesto en almacenamiento normal también la resistencia del material compuesto en condiciones intensificadas, tales como por ejemplo con calentamiento o esterilización.

15

1) Resistencia de adherencia de laminados:

Por resistencia de adherencia se entiende la determinación de la adherencia del material compuesto entre dos películas o láminas de metal unidas mediante revestimiento por laminación o extrusión (laminados).

20

Aparatos de medición y de prueba:

aparato de prueba de la resistencia a la tracción empresa Zwick
 herramienta de troquelar (anchura: 15 mm)

Preparación de las muestras:

Del material compuesto que va a someterse a prueba deben cortarse al menos en cada caso 2 tiras (anchura: 15 mm) de manera longitudinal y transversal a la banda de lámina. Para facilitar la separación (delaminación) del material compuesto pueden sumergirse los extremos de las tiras troqueladas en un disolvente adecuado (por ejemplo 2-butanona), hasta que materiales se despeguen uno de otro. Después se seca cuidadosamente de nuevo la muestra.

25

Realización de la prueba:

30

Los extremos delaminados de las probetas se fijan en la máquina para ensayar la resistencia a la tracción. La película que menos puede estirarse debía ponerse en la pinza superior. Al arrancar la máquina debía mantenerse el extremo de la muestra en ángulo recto con respecto a la dirección de tracción, de manera que se garantizara una tracción constante. La velocidad de extracción asciende a 100 mm/min, el ángulo de extracción de las películas

separadas con respecto al complejo no separado asciende a 90 °.

Evaluación:

Se lee el valor de adherencia como valor medio, dato en N / 15 mm.

2) Resistencia a la ebullición de laminados

- 5 Este procedimiento de prueba sirve para la evaluación de la estabilidad de una película de tinta de impresión frente a agua en ebullición.

Aparatos:

Placa de calentamiento con baño de agua.

Realización de la prueba:

- 10 El material compuesto se mantiene sumergido durante 1 hora en un vaso de precipitados con agua en ebullición. La probeta se saca a continuación del baño de agua y se enfría hasta temperatura ambiente.

Evaluación:

Se evalúa la fuerza de adherencia de los laminados.

3) Resistencia a la esterilización de laminados

- 15 Este procedimiento de prueba sirve para la evaluación de la estabilidad de una película de tinta de impresión o de un material compuesto de laminado frente al vapor de agua.

Aparatos:

Esterilizador de vapor a alta presión

Realización de la prueba:

- 20 El material compuesto se coloca en un vaso de precipitados, cuyo fondo está cubierto aproximadamente con 1 cm de agua destilada. El vaso de precipitados se coloca entonces en el esterilizador de presión de vapor y se calienta durante 30 min.

Temperatura del esterilizador de presión de vapor: 121 °C; presión: 130 kPa. La probeta se saca a continuación del agua y se enfría hasta temperatura ambiente.

- 25 Evaluación:

Se evalúa la fuerza de adherencia de los laminados.

Ejemplos 17 y 18, preparación de las muestras:

- 30 La tinta diluida hasta la viscosidad de impresión se imprime sobre el material de impresión descrito anteriormente o se coloca con un rasqueta de 6 µm. De manera paralela a esto se reviste la lámina de laminación (ejemplo 19 aluminio, ejemplo 20 PE) con una mezcla de adhesivo-endurecedor (adhesivo: Liofol UR7745, endurecedor: UR6075 (empresa Henkel), proporción de mezcla 6:1) de modo que resulte un espesor de película de aproximadamente 6 µm (corresponde a aproximadamente 2,5 g/m²). Las dos láminas se prensan a continuación de modo que la tinta de impresión y el adhesivo entren en contacto. Tras el prensado se almacenan las láminas de material compuesto durante 5 días a 60 °C.

- 35 Se seleccionaron las siguientes formulaciones (partes en peso) para los ejemplos:

Formulación convencional (comparación):

- | | |
|--------|--|
| 70,0 | preparación de pigmento (BASF sistemas de impresión) |
| 8,0 | nitrocelulosa (Wolf) |
| 1,0 | oleamida (Croda) |
| 40 0,5 | ceras de PE (BASF AG) |
| 2,0 | ftalato de dibutilo (Brenntag) |
| 10,5 | etanol |
| 6,0* | poliuretano convencional PUR 7317 (BASF) |
| 2,0 | quelato de titanio (Du Pont) |

- 45 Formulación 1 (de acuerdo con la invención):

ES 2 554 105 T3

- 70,0 preparación de pigmento (BASF sistemas de impresión)
 8,0 nitrocelulosa (Wolf)
 1,0 oleamida (Croda)
 0,5 ceras de PE (BASF AG)
 5 2,0 ftalato de dibutilo (Brenntag)
 10,5 etanol
 6,0§) poliuretano hiperramificado, polímero 1

Formulación 2 (de acuerdo con la invención):

- 10 70,0 preparación de pigmento (BASF sistemas de impresión)
 8,0 nitrocelulosa (Wolf)
 1,0 oleamida (Croda)
 0,5 ceras de PE (BASF AG)
 2,0 ftalato de dibutilo (Brenntag)
 10,5 etanol
 15 6,0§) poliuretano hiperramificado, polímero 1
 2,0 quelato de titanio (Dupont)
 §) = el co-aglutinante se preparó como disolución al 75 % en etanol

Ejemplo 17: material compuesto de PET y aluminio

- 20 Material de impresión: PET (Melinex 800)
 Lámina de laminación: aluminio

Fuerza de adherencia	Valores de adherencia en N/15 mm:
	Color: ciano
Formulación convencional:	2,40
Formulación 1	4,44
Formulación 2	4,97
Resistencia a la ebullición:	
Formulación convencional:	ninguna adherencia
Formulación 1	2,49
Formulación 2	3,35
Resistencia a la esterilización:	
Formulación convencional:	ninguna adherencia
Formulación 1	1,36
Formulación 2	3,80

Ejemplo 18: material compuesto de PP y polietileno

- Material de impresión: PP (MB 400)
 Lámina de laminación: polietileno

Fuerza de adherencia:	Valores de adherencia en N/15 mm:
	Color: ciano
Formulación convencional	2,5
Formulación 1	3,5
Formulación 2	4,2

- 25 Los ejemplos muestran que con las tintas de impresión de acuerdo con la invención que contienen poliuretanos hiperramificados se obtiene una adherencia excelente, también en condiciones intensificadas.

REIVINDICACIONES

1. Uso de poliuretanos hiperramificados para la preparación de tintas de impresión o de lacas para impresión.
2. Uso de poliuretanos hiperramificados de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los poliuretanos hiperramificados presentan grupos funcionales que pueden ser del mismo tipo o de distinto tipo y se seleccionan del grupo de -COOH, -COOR, -CONHR, -CONH₂, -OH, -SH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SO₃H, -SO₃R, -NHCOOR, -NHCONH₂, -NHCONHR, -CN o sales de los grupos mencionados, siendo los restos R restos alquilo de cadena lineal o ramificados o restos arilo.
3. Uso de poliuretanos hiperramificados de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** en el caso de los grupos funcionales se trata de -COOH, -CONH₂, -OH, -SH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SO₃H o sales de los grupos mencionados, siendo los restos R restos alquilo de cadena lineal o ramificados o restos arilo.
4. Uso de poliuretanos hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los poliuretanos hiperramificados presentan en promedio al menos 4 grupos funcionales.
5. Uso de poliuretanos hiperramificados de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** los poliuretanos hiperramificados presentan de 4 - 30 grupos funcionales.
6. Uso de poliuretanos hiperramificados de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** los poliuretanos hiperramificados presentan adicionalmente grupos que pueden reticularse fotoquímicamente.
7. Tinta de impresión que comprende al menos un disolvente o una mezcla de varios disolventes, al menos un colorante, uno o varios aglutinantes así como opcionalmente otros aditivos, **caracterizada porque** en el caso de al menos uno de los aglutinantes se trata de un poliuretano hiperramificado.
8. Tinta de impresión de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada porque** en el caso del disolvente o mezcla de disolventes se trata de disolventes orgánicos.
9. Tinta de impresión de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada porque** en el caso del disolvente se trata de agua o de una mezcla de disolventes predominantemente acuosa.
10. Tinta de impresión que puede curarse por radiación, que comprende al menos un colorante, uno o varios aglutinantes así como opcionalmente otros aditivos, **caracterizada porque** en el caso de al menos uno de los aglutinantes se trata de un poliuretano hiperramificado que presenta grupos que pueden reticularse fotoquímicamente.
11. Tinta de impresión que puede curarse por radiación de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada porque** la tinta de impresión comprende además al menos un fotoiniciador o un sistema de fotoiniciadores.
12. Tinta de impresión que puede curarse por radiación según las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizada porque** la tinta de impresión comprende adicionalmente al menos un diluyente reactivo.
13. Laca para impresión, que comprende al menos un disolvente o una mezcla de varios disolventes, uno o varios aglutinantes así como opcionalmente otros aditivos, **caracterizada porque** en el caso de al menos uno de los aglutinantes se trata de un poliuretano hiperramificado.
14. Laca para impresión que puede curarse por radiación, que comprende al menos uno o varios aglutinantes así como opcionalmente otros aditivos, **caracterizada porque** en el caso de al menos uno de los aglutinantes se trata de un poliuretano hiperramificado que presenta grupos que pueden reticularse fotoquímicamente.
15. Uso de lacas para impresión de acuerdo con las reivindicaciones 13 o 14 para la imprimación de materiales de impresión o para el lacado de materiales de impresión impresos.