

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 322**

51 Int. Cl.:

C09D 11/10	(2006.01)
C09D 201/00	(2006.01)
C08G 18/10	(2006.01)
C08G 18/32	(2006.01)
C08G 18/34	(2006.01)
C08G 83/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2001 PCT/EP2001/12520**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2002 WO02036697**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2001 E 01992745 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 1335956**

54 Título: **Tintas de impresión líquidas para la impresión en huecograbado y/o la impresión flexográfica con polímeros hiperramificados como aglutinante**

30 Prioridad:

31.10.2000 DE 10053862
30.05.2001 DE 10126201

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.06.2017

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 618 322 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

Tintas de impresión líquidas para la impresión en huecograbado y/o la impresión flexográfica con polímeros hiperramificados como aglutinante

5 La presente invención se refiere a tintas de impresión líquida para la impresión en huecograbado y/o impresión flexográfica a partir de disolventes, colorantes, dado el caso, aditivos, así como al menos un polímero hiperramificado que presenta grupos funcionales como aglutinante. En un segundo aspecto, la invención se refiere a barnices de impresión para la imprimación de materiales de impresión no impresos o para el sobrebarnizado de materiales de impresión impresos a partir de disolventes, dado el caso, aditivos, así como al menos un polímero hiperramificado que presenta grupos funcionales como aglutinante. La invención se refiere además al uso de polímeros hiperramificados que presentan grupos funcionales para la producción de tinta de impresión o barnices de impresión.

10 En los denominados procedimientos de impresión mecánicos como impresión offset, impresión en relieve, impresión flexográfica o impresión en huecograbado, la tinta de impresión se transfiere al material de impresión por contacto de una plancha de impresión o molde de imprenta provisto de tinta de impresión con el material de impresión. Las tintas de impresión para estas aplicaciones comprenden habitualmente disolventes, colorantes, aglutinantes así como, dado el caso, distintos aditamentos. Los aglutinantes sirven para la formación de la película de color y el anclaje de los componentes como, por ejemplo, pigmentos o cargas en la película de color. Según la consistencia, las tintas de impresión para estas aplicaciones contienen habitualmente entre el 10 y el 50 % en peso de aglutinantes. Los procedimientos de impresión expuestos son apropiados especialmente para la impresión de grandes ediciones o grandes números de piezas. Las ediciones de más de 100 000 ejemplares no son infrecuentes. Por eso, además de los más diversos requisitos técnicos, las tintas de impresión para estas aplicaciones también tienen que ser muy económicas.

15 Los barnices de impresión se aplican sobre el material de impresión impreso o bien como imprimación sobre el material de impresión (denominada capa de fondo) o bien tras el proceso de impresión como capa protectora. Los barnices de 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 con fines estéticos. La aplicación se realiza habitualmente en línea mediante un mecanismo de barnizado en la máquina de impresión. Los barnices de impresión no contienen ningún colorante pero, a excepción de esto, por regla general están compuestos de manera similar a las tintas de impresión.

20 Las tintas de impresión para procedimientos de impresión mecánicos comprenden las denominadas tintas de impresión pastosas con alta viscosidad para la impresión offset e impresión en relieve así como la denominada tinta de impresión líquida con relativamente baja viscosidad para la impresión flexográfica e impresión en huecograbado.

25 Para las tintas de impresión pastosas se usan generalmente aceites minerales de alto punto de ebullición como disolvente. Como aglutinante se emplean frecuentemente sustancias naturales o sustancias naturales modificadas como, por ejemplo, aceites vegetales de secado o resinas naturales como resina de colofonia.

30 Para las tintas de impresión líquida se usan disolventes de baja viscosidad y relativamente bajo punto de ebullición como, por ejemplo, etanol, agua o tolueno. Como aglutinante se usan preferentemente polímeros preparados sintéticamente como, por ejemplo, nitrocelulosa, poliamidas, butiral de polivinilo o polímeros. Otros detalles se revelan, por ejemplo, en "Printing Inks" - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6.ª edición, 1999 Electronic Release".

35 Una aplicación importante de las tintas de impresión líquida es la impresión de embalajes industriales. Para la producción de materiales de embalaje como, por ejemplo, cartonajes, bolsas de la compra, sacos para cargas pesadas, embalajes de congelación o papeles de regalo, se usa una pluralidad de materiales de impresión distintos. Ejemplos de materiales de impresión de este tipo son papel, cartón, cartón Jacquard, cartón ondulado, láminas de polímeros como, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliamida o tereftalato de polietileno, láminas de metal como, por ejemplo, láminas de aluminio, así como además embalajes compuestos que constan de varias capas de distintos materiales, por ejemplo, tales de láminas de PET y de aluminio.

40 Durante la impresión sobre materiales de impresión no absorbentes como, por ejemplo, láminas de polímero o de metal, la tinta de impresión, de acuerdo con la naturaleza, no puede penetrar en el material de impresión, sino que tras la evaporación del disolvente permanece una película seca sobre el material de impresión. Por eso, las tintas de impresión para materiales de impresión de este tipo tienen que presentar propiedades formadoras de película muy buenas así como una resistencia a la abrasión, a las arrugas, a los arañados y fuerza de adhesión muy especialmente buenas para que la película de impresión no se vuelva a desprender del fondo durante el esfuerzo mecánico. Las tintas de impresión con aglutinantes convencionales no presentan ninguna fuerza de adhesión suficiente sobre muchos materiales de impresión, de manera que tienen que añadirse agentes adhesivos como silanos o titanatos determinados. A modo de ejemplo, se remite en este caso al documento US 5.646.200. Por razones económicas así como para la simplificación de la formulación, sería deseable poder prescindir de esta adición. Además, generalmente es deseable mantener lo menor posible el porcentaje de componentes de bajo peso molecular y, por lo tanto, en principio capaces de migración, de las tintas de impresión. Además, la adhesión no es satisfactoria sobre todos los materiales de impresión incluso con la adición de agentes adhesivos, de manera que en este caso existe necesidad de

mejora.

5 Dendrimeros, arbores, polimeros Starburst o polimeros hiperramificados son denominaciones para estructuras poliméricas que destacan por una estructura ramificada y una elevada funcionalidad. En el caso de los dendrimeros, se trata de macromoléculas uniformes molecular y estructuralmente con una estructura altamente simétrica. Se estructuran en síntesis de varias etapas y son correspondientemente muy caros.

10 A diferencia de esto, los polimeros hiperramificados no son uniformes tanto molecular como estructuralmente. Presentan ramas de distinta longitud y ramificación. Para la síntesis de polimeros hiperramificados son apropiados especialmente los denominados monómeros AB_x. Estos presentan dos grupos funcionales A y B distintos que pueden reaccionar entre sí formando una ligadura. A este respecto, el grupo funcional A solo está contenido una vez por molécula y el grupo funcional B está contenido dos o múltiples veces. Por la reacción de los monómeros AB_x indicados entre sí se producen polimeros no reticulados con puntos de ramificación dispuestos regularmente. Los polimeros presentan grupos B casi únicamente en los extremos de cadena. Detalles complementarios se revelan, por ejemplo, en J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C37(3), 555 - 579 (1997).

15 Las aminas dendrimericas se han propuesto como agentes auxiliares como agentes auxiliares dispersantes o estabilizadores para tintas de chorro de tinta, como se revela por los documentos US 5.120.361, US 5.254.159, US 5.266.106, WO 97/03137, WO 97/49774 o WO 98/36001. El documento US 6.096.801 revela el uso de dendrimeros como agentes auxiliares dispersantes para preparaciones de pigmentos de determinados pigmentos orgánicos que pueden usarse, por su parte, como colorante para tintas de impresión. Sin embargo, en vista de la escasa disponibilidad y del alto precio, solo se emplean escasas cantidades de dendrimeros en aplicaciones de este tipo.

20 El documento EP-A 899 286 revela composiciones endurecibles por radiación a partir de monómeros o diluyentes reactivos y prepolimeros, en las que se sustituyen prepolimeros reticulables convencionales para la reducción de la viscosidad de la composición por dendrimeros reticulables determinados con grupos finales olefinicos en combinación con grupos finales alquilo, poliéter o poliéster de cadena larga, así como el uso de composiciones endurecibles por radiación para la producción de recubrimientos, adhesivos o tintas de impresión endurecibles por radiación.

25 El documento WO 96/13558 revela composiciones endurecibles por radiación a partir de monómeros y poliésteres insaturados, usándose como poliéster un poliéster hiperramificado con funcionalidades insaturadas como grupos finales, así como el uso de composiciones endurecibles por radiación de este tipo para la producción de recubrimientos como barnizados de automóviles, barnizados de muebles o tintas de impresión endurecibles por radiación. Las tintas de impresión endurecibles por UV no comprenden ningún disolvente, pero solo pueden imprimir en máquinas de impresión equipadas específicamente y originan, por lo tanto, costes de inversión adicionales. Además, en el caso de las tintas UV, la adhesión de la película de color frecuentemente no resulta satisfactoria sobre materiales de impresión importantes como poliéster, poliamida o polipropileno, de manera que muchos usuarios dan preferencia a tintas de impresión líquida.

35 El objetivo de la invención era poner a disposición tintas de impresión mejoradas, especialmente tintas de impresión líquidas mejoradas, que presentan una adhesión muy buena sobre los materiales de impresión incluso sin adición de agentes adhesivos, y son sencillas y baratas de preparar. Especialmente, el objetivo de la invención era poner a disposición tintas de impresión líquidas mejoradas para el estampado de materiales de impresión no absorbentes como láminas de plástico o de metal. Además, el objetivo de la invención era poner a disposición barnices de impresión mejorados para la imprimación de materiales de impresión no impresos o el sobrebarnizado de materiales de impresión impresos, especialmente de materiales de impresión no absorbentes.

Sorprendentemente, se ha descubierto que esta meta puede conseguirse por el uso de polimeros hiperramificados que presentan grupos funcionales.

45 Correspondientemente, se han descubierto tintas de impresión líquida para la impresión en huecograbado y/o impresión flexográfica a partir de disolventes, colorantes, dado el caso, aditivos, así como al menos un polímero hiperramificado que presenta grupos funcionales como aglutinante. Además, se han descubierto barnices de impresión para la imprimación de materiales de impresión no impresos o para el sobrebarnizado de materiales de impresión impresos a partir de disolventes, dado el caso, aditivos, así como al menos un polímero hiperramificado que presenta grupos funcionales como aglutinante. Además, se ha descubierto el uso de polimeros hiperramificados que presentan grupos funcionales para la preparación de tintas de impresión y barnices de impresión, especialmente como aglutinantes de tintas de impresión y barnices de impresión.

55 El objeto de la invención es una tinta de impresión líquida para la impresión en huecograbado y/o impresión flexográfica, que comprende al menos, en cada caso con respecto a la suma de todos los constituyentes, del 50 al 80 % en peso de un disolvente o de una mezcla de distintos disolventes, del 5 al 25 % en peso de al menos un colorante, del 5 al 30 % en peso de uno o varios aglutinantes así como opcionalmente del 0 al 20 % de otros aditivos, caracterizada porque, en al menos uno de los aglutinantes, se trata de un polímero hiperramificado no uniforme molecular o estructuralmente que presenta grupos funcionales seleccionados de poliuretanos hiperramificados, poliuretanos de poliurea hiperramificados, poliureas hiperramificadas, poliéteres hiperramificados, poliaminas hiperramificadas, poliamidas hiperramificadas, poliesteramidas hiperramificadas y polieteramidas hiperramificadas.

Además, el objeto de la invención es una tinta de impresión líquida para la impresión en huecograbado y/o impresión flexográfica, que comprende al menos, en cada caso con respecto a la suma de todos los constituyentes, del 50 al 80 % en peso de un disolvente o de una mezcla de distintos disolventes, seleccionados de hidrocarburos, alcoholes, alcoholes sustituidos, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de n-propilo, acetato de n-butilo y sus mezclas, agua y mezclas de disolvente que contienen agua, del 5 al 25 % en peso de al menos un colorante, del 5 al 30 % en peso de uno o varios aglutinantes así como opcionalmente del 0 al 20 % de otros aditivos, caracterizada porque, en al menos uno de los aglutinantes, se trata de un poliéster hiperramificado no uniforme molecular o estructuralmente que presenta grupos funcionales.

El objeto de la invención también es un barniz de impresión para la imprimación de materiales de impresión no impresos o el sobrebarnizado de materiales de impresión impresos, que comprende al menos un disolvente o una mezcla de distintos disolventes, seleccionados de xileno, alcoholes, alcoholes sustituidos, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de n-propilo, acetato de n-butilo y sus mezclas, agua y mezclas de disolvente que contienen agua, uno o varios aglutinantes así como opcionalmente otros aditivos, caracterizado porque, en el caso de al menos uno de los aglutinantes, se trata de un polímero hiperramificado no uniforme molecular o estructuralmente que presenta grupos funcionales.

Para la invención debe realizarse detalladamente lo siguiente:

La presente invención se realiza con polímeros hiperramificados en sentido estricto, es decir, polímeros no uniformes molecular y estructuralmente.

Los polímeros hiperramificados que presentan grupos funcionales pueden sintetizarse en principio de manera conocida usando monómeros AB_x , preferentemente monómeros AB_2 . A este respecto, los monómeros AB_2 pueden estar incorporados, por una parte, completamente en forma de ramificaciones, pueden estar incorporados como grupos terminales, así, presentan aún dos grupos B libres, y pueden estar incorporados como grupos lineales con un grupo B libre. Según el grado de polimerización, los polímeros hiperramificados obtenidos presentan un número mayor o menor de grupos B, o bien como grupos terminales o bien como grupos laterales. Pueden encontrarse indicaciones adicionales para los polímeros hiperramificados y sus síntesis, por ejemplo, en J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C37(3), 555 - 579 (1997) y la bibliografía ahí citada.

La selección de polímeros hiperramificados para la preparación de tintas de impresión no está limitada en principio a una clase de polímero determinada. Según las propiedades deseadas de las tintas de impresión, el experto realiza una selección entre las clases de polímero posibles en principio. De acuerdo con la invención, para la preparación de tintas de impresión han demostrado ser adecuados poliéster hiperramificado, poliéter hiperramificado, poliuretano hiperramificado, poliuretanos de poliurea hiperramificados, poliureas hiperramificadas, poliaminas hiperramificadas, poliamidas hiperramificadas, polieteramidas hiperramificadas y poliesteramidas hiperramificadas. De manera muy especialmente preferente, se utilizan poliuretanos hiperramificados, poliuretanos de poliurea hiperramificados, poliéteres hiperramificados, poliésteres hiperramificados y poliesteramidas hiperramificadas.

Los polímeros de alta funcionalidad e hiperramificados obtenidos por polimerización de moléculas AB_2 pueden usarse en principio como tales para la preparación de tintas de impresión, siempre que los grupos funcionales obtenidos en el transcurso de la respectiva forma de realización de la síntesis sean adecuados para la aplicación deseada. Los grupos B presentes originalmente pueden transfuncionalizarse ventajosamente, pero también por reacción análoga a polímeros con compuestos adecuados para ello. De esta manera, son accesibles polímeros especialmente adaptados a la respectiva aplicación de las tintas de impresión.

Ejemplos de grupos funcionales adecuados que pueden introducirse mediante reactivos adecuados comprenden especialmente grupos ácidos o alcalinos que presentan átomos H así como sus derivados como $-COOH$, $-COOR$, $-CONHR$, $-CONH_2$, $-OH$, $-SH$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-SO_3H$, $-SO_3R$, $-NHCOOR$, $-NHCONH_2$, $-NHCONHR$, sin que la enumeración deba estar limitada a los mismos. En principio, siempre que sea posible, los grupos funcionales también pueden convertirse a las sales correspondientes con ayuda de ácidos o bases adecuados. En el caso de los restos R de los grupos indicados, se trata, por regla general, de restos alquilo de cadena lineal o ramificados o de restos arilo que también pueden estar sustituidos aún más. Por ejemplo, se trata de restos alquilo C_1-C_8 o de restos arilo C_5-C_{12} . También pueden usarse otros grupos funcionales como, por ejemplo, $-CN$ o $-OR$.

Dado el caso, los grupos funcionales de los polímeros hiperramificados también pueden transfuncionalizarse. Los compuestos usados para la transfuncionalización pueden contener, por una parte, los grupos funcionales deseados que van a introducirse nuevamente así como un segundo grupo que está capacitado para la reacción con los grupos B del polímero hiperramificado usado como material de partida formando un enlace. Un ejemplo de ello es la reacción de un grupo isocianato con un ácido hidroxicarboxílico o de un ácido aminocarboxílico formando una funcionalidad ácida o la reacción de un grupo OH con anhídrido de ácido acrílico formando un enlace doble acrílico reactivo.

Sin embargo, también pueden usarse compuestos monofuncionales con los que únicamente se modifican grupos presentes. Por ejemplo, pueden usarse haluros de alquilo para la cuaternización de grupos amino primarios, secundarios o terciarios presentes.

La transfuncionalización de los polímeros hiperramificados puede realizarse de manera ventajosa inmediatamente a

continuación de la reacción de polimerización o en una reacción separada.

- 5 Los grupos funcionales que disponen de átomos H suficientemente ácidos pueden convertirse a las sales correspondientes por tratamiento con bases adecuadas. De manera análoga, grupos básicos funcionales se pueden convertir con ácidos adecuados a las sales correspondientes. Con ello, por ejemplo, se pueden obtener polímeros hiperramificados solubles en agua o dispersables en agua.
- También pueden generarse polímeros hiperramificados que presenten diferentes funcionalidades. Esto puede realizarse, por ejemplo, por la reacción con una mezcla de distintos compuestos para la transfuncionalización, o incluso porque se hace reaccionar solo una parte de los grupos funcionales presentes originalmente.
- 10 Además, se pueden generar compuestos funcionales mixtas al usarse monómeros del tipo ABC o AB₂C para la polimerización, representando C un grupo funcional que no es reactivo con A o B en las condiciones de reacción seleccionadas.
- De acuerdo con la invención, los polímeros hiperramificados que presentan grupos funcionales se usan para la preparación de tintas de impresión o barnices de impresión. Son especialmente adecuados como aglutinantes.
- 15 Las tintas de impresión líquida de acuerdo con la invención para la impresión flexográfica e impresión en huecograbado comprenden al menos un disolvente o una mezcla de distintos disolventes, al menos un colorante, uno o varios aglutinantes así como opcionalmente aditivos adicionales.
- Los barnices de impresión de acuerdo con la invención para la imprimación de materiales de impresión no impresos o para el sobrebarnizado de materiales de impresión impresos comprenden al menos un disolvente o una mezcla de distintos disolventes, uno o varios aglutinantes así como opcionalmente aditivos adicionales.
- 20 En el caso de al menos uno de los aglutinantes, se trata de un polímero hiperramificado que presenta grupos funcionales. También pueden usarse varios polímeros hiperramificados distintos como aglutinantes.
- Según la aplicación prevista, el experto puede seleccionar el grado de polimerización, la masa molar así como el tipo y número de grupos funcionales.
- 25 Han demostrado especialmente su eficacia como grupos funcionales -COOH, -COOR, -CONH₂, -OH, -NH₂, -NHR o -SO₃H. Los polímeros hiperramificados terminados en OH o terminados en COOH han demostrado ser especialmente muy ventajosos para las tintas de impresión de embalajes para el estampado de láminas de poliolefina, PET o poliamida. El empleo de polímeros hiperramificados que comprenden tanto grupos OH como grupos COOH resulta especialmente ventajoso para esta finalidad de aplicación.
- 30 Los polímeros hiperramificados usados presentan por regla general en promedio al menos 4 grupos funcionales. En principio, el número de grupos funcionales no tiene límite superior. No obstante, los productos con un número demasiado alto de grupos funcionales presentan frecuentemente propiedades indeseadas como, por ejemplo, poca solubilidad o una viscosidad muy alta. Por eso, por regla general, los polímeros hiperramificados usados de acuerdo con la invención ya no presentan en promedio 100 grupos funcionales. Preferentemente, los polímeros hiperramificados presentan de 4 a 30 y más preferentemente de 4 a 20 grupos funcionales.
- 35 Las masas molares de los polímeros hiperramificados usados de acuerdo con la invención dependen de la respectiva clase de polímero así como de la respectiva aplicación y se seleccionan correspondientemente por parte del experto. Sin embargo, han demostrado su eficacia productos con un peso promedio M_w de 500 a 50 000 g/mol, preferentemente de 1000 a 20 000 g/mol, y de manera especialmente preferente de 1000 a 10 000 g/mol.
- 40 Los polímeros hiperramificados pueden usarse en mezcla con otros aglutinantes, siempre que por la mezcla no se produzca ningún efecto indeseado como, por ejemplo, precipitaciones. Ejemplos de aglutinantes adicionales para tintas de impresión líquidas comprenden butiral de polivinilo nitrocelulosa, poliamidas, poliácridatos o copolímeros de poliácridato. Ha demostrado ser especialmente ventajoso el empleo de los polímeros hiperramificados en mezcla con nitrocelulosa. Como aglutinantes se usan habitualmente del 5 al 30 % en peso con respecto a la suma de todos los constituyentes.
- 45 Los disolventes sirven para disolver los aglutinantes, pero también sirven para ajustar propiedades importantes como la viscosidad o para ajustar la velocidad de secado. El tipo del disolvente depende de la respectiva finalidad de uso de las tintas de impresión y los disolventes habituales para tintas de impresión líquidas pueden usarse en principio de manera conocida como disolventes o como constituyentes de las mezclas de disolvente. Esta selección está limitada únicamente porque el polímero hiperramificado respectivamente usado tiene que presentar una solubilidad suficiente en el disolvente. Ejemplos de disolventes de este tipo o componentes de mezclas de disolvente comprenden hidrocarburos como tolueno o xileno, alcoholes como, por ejemplo, etanol, 1-propanol, 2-propanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, alcoholes sustituidos como, por ejemplo, etoxipropanol, ésteres como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, n-propilo o acetato de n-butilo. También pueden usarse mezclas de distintos disolventes. Además, como disolvente es adecuada en principio agua o una mezcla de disolvente que contenga agua.
- 55 Según el tipo de tinta de impresión, se usan habitualmente del 50 al 80 % en peso de disolvente con respecto a la suma

de todos los constituyentes.

5 Como colorante pueden usarse las sustancias colorantes habituales, especialmente pigmentos habituales. Ejemplos son pigmentos inorgánicos como, por ejemplo, pigmentos de dióxido de titanio o pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de interferencia, negros de humo, polvo de metal como especialmente aluminio, latón o polvo de cobre, así como pigmentos orgánicos como pigmentos azoicos, de ftalocianina o de isoindolina. Evidentemente, también pueden usarse mezclas de distintas sustancias colorantes o colorantes así como, además, sustancias colorantes orgánicas solubles. Habitualmente, se usan del 5 al 25 % en peso de colorantes con respecto a la suma de todos los constituyentes.

De acuerdo con la naturaleza, los barnices de impresión no presentan ningún colorante.

10 Las tintas de impresión o barnices de impresión de acuerdo con la invención pueden comprender opcionalmente aditamentos y sustancias auxiliares adicionales. Ejemplos de aditamentos y sustancias auxiliares son cargas como carbonato de calcio, hidrato de óxido de aluminio o silicato de aluminio o de magnesio. Las ceras aumentan la resistencia a la abrasión y sirven para el aumento de la capacidad de deslizamiento. Ejemplos son especialmente 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 superficial. Los plastificantes sirven para aumentar la elasticidad de la película
15 seca. Ejemplos son ésteres de ácido ftálico como ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de dioctilo, ésteres de ácido cítrico o ésteres de ácido adípico. Para dispersar los pigmentos pueden usarse agentes auxiliares dispersantes. En el caso de las tintas de impresión líquidas o barnices de impresión de acuerdo con la invención, puede prescindirse ventajosamente de agentes adhesivos sin que tenga que descartarse con ello el uso de agentes adhesivos. La
20 cantidad total de todos los aditamentos y sustancias auxiliares no sobrepasa habitualmente el 20 % en peso con respecto a la suma de todos los constituyentes y asciende preferentemente del 0 al 10 % en peso.

La preparación de las tintas de impresión líquidas de acuerdo con la invención puede realizarse en principio de manera conocida por mezcla intensiva o dispersión de los constituyentes en conjuntos de aparatos habituales como, por ejemplo, disolutores, trituradores de bolas por agitación o un molino de tres cilindros. De manera ventajosa, se produce
25 primero una dispersión de pigmento concentrada con una parte de los componentes que posteriormente se sigue procesando con constituyentes adicionales y disolventes adicionales para dar lugar a las tintas de impresión acabadas.

Las tintas de impresión líquidas o barnices de impresión de acuerdo con la invención presentan, en comparación con los productos correspondientes con aglutinantes convencionales, una adhesión considerablemente mejorada especialmente sobre materiales de impresión no absorbentes como láminas de metal o láminas de plástico, tanto
30 impresión inversa como en impresión frontal. Por regla general, la adición de agentes adhesivos no es necesaria. A causa de estas propiedades, también son apropiados de manera excelente para la producción de embalajes compuestos.

El uso de polímeros hiperramificados que presentan grupos funcionales no está limitado a tintas de impresión líquidas. Evidentemente, los polímeros hiperramificados que presentan grupos funcionales también pueden usarse para la
35 producción de tintas de impresión pastosas, por ejemplo, para la impresión offset, impresión en relieve o serigrafía. Para ello, se emplean en principio de manera conocida, en lugar de los disolventes de bajo punto de ebullición, disolventes de alto punto de ebullición como, por ejemplo, aceites minerales o aceites vegetales como, por ejemplo, aceite de soja.

40 Los siguientes ejemplos deberían explicar en detalle la invención sin que se restrinja su alcance.

Para los ejemplos se usaron los siguientes polímeros hiperramificados:

Polímero 1: Poliuretano de poliurea hiperramificado a partir de diisocianato de hexametileno (HDI) y dietanolamina (DEA), terminados en OH

45 Se introdujeron 672 g de HDI, disueltos en 672 g de dimetilacetamida (DMAc), bajo inertización de nitrógeno y se refrigeraron a 0 °C. A continuación, a esta temperatura se añadió agitando bien una solución de 422 g de dietanolamina en 422 g de DMAc en el plazo de 120 min. Tras la adición, la solución de reacción se calentó a 50 °C y se observó tritométricamente la disminución del contenido de NCO. Al alcanzar un contenido de NCO del 3,4 % en peso, se refrigeró a 20 °C, se añadieron de nuevo 162 g de dietanolamina, disueltos en 162 g de DMAc, y se siguió agitando durante 30 min. A continuación, la solución de reacción se liberó del disolvente en el evaporador rotativo al
50 vacío. El producto de reacción presentó los siguientes parámetros:

Masa molar media calc.: 1840 g/mol

Funcionalidad media: aprox. 9 OH

Polímero 2: Poliuretano de poliurea hiperramificado a partir de diisocianato de hexametileno (HDI) y diisopropanolamina (DIIPA), terminados en OH

5 Se introdujeron 672 g de HDI, disueltos en 672 g de tetrahidrofurano (THF) seco, bajo inertización de nitrógeno y se refrigeraron a 0 °C. A esta temperatura se añadió agitando bien una solución de 532 g de DIIPA en 532 g de THF en el plazo de 60 min. Tras la adición, la mezcla de reacción se calentó a 50 °C y se observó tritimétricamente la disminución del contenido de NCO. Al alcanzar un contenido de NCO del 2,2 % en peso, se refrigeró a 20 °C, se añadieron de nuevo 180 g de DIIPA, disueltos en 180 g de THF, y se siguió agitando durante 30 min. A continuación, la solución de reacción se liberó del disolvente en el evaporador rotativo al vacío. El producto de reacción presentó los siguientes parámetros:

Masa molar media calc.: 1037 g/mol

Funcionalidad media: aprox. 6 OH

10 Polímero 3: Poliuretano hiperramificado a partir de diisocianato de isoforona (IPDI), trimetilolpropano (TMP) y β-alanina, terminados en COOH

15 Se introdujeron 1000 g de IPDI bajo inertización de nitrógeno y se añadieron agitando bien 300 g de TMP en el plazo de 1 min, disueltos en 1300 g de acetato de etilo. Tras la dosificación de 0,2 g de dilaurato de dibutilestaño, la mezcla de reacción se agitó a 50 °C y se observó tritimétricamente la disminución del contenido de NCO. Al alcanzar un contenido de NCO del 4,2 % en peso, se añadieron 75 g de isocianato de tosilo como tope. Se siguió agitando 1 h más y a continuación se eliminó el disolvente en el evaporador rotativo. El producto de reacción presentó una funcionalidad media de 7 con respecto a NCO.

20 Se disolvieron 400 g de este producto de reacción que contiene grupos NCO en 400 g de acetona seca y se calentaron a 50 °C. A continuación, se añadió una mezcla que constaba de 16 g de NaOH en 160 g de agua y 36 g de β-alanina en 80 g de acetona. Tras la adición quedó una sustancia sólida. La suspensión se agitó a 50 °C durante otros 30 min y a continuación se eliminó la mezcla de disolvente en el evaporador rotativo al vacío. El residuo se disolvió en 2000 ml de agua y se neutralizó con ácido clorhídrico diluido. El producto final resultante se aspiró y se secó al vacío.

Masa molar media calc.: 3758 g/mol

Funcionalidad media: aprox. 7 COOH

25 Polímero 4: Poliuretano hiperramificado a partir de diisocianato de isoforona (IPDI), trimetilolpropano (TMP), polímero HDI y β-alanina, terminados en COOH

30 Se introdujeron 500 g de IPDI bajo inertización de nitrógeno y se añadieron agitando bien 150 g de TMP en el plazo de 1 min, disueltos en 650 g de acetato de etilo. Tras la dosificación de 0,2 g de dilaurato de dibutilestaño, la mezcla de reacción se agitó a 50 °C y se observó tritimétricamente la disminución del contenido de NCO. Al alcanzar un contenido de NCO del 5,8 % en peso, se añadieron 172 g de BASONAT HI 100 (poliisocianato a base de HDI, empresa BASF AG, contenido de NCO del 22 % en peso) como tope. Se siguió agitando 3 h más y a continuación se eliminó el disolvente en el evaporador rotativo. El producto de reacción presentó una funcionalidad media de aproximadamente 13 con respecto a NCO.

35 Se disolvieron 1000 g de este producto de reacción que contiene grupos NCO en 1000 g de acetona seca. A continuación, se añadió una mezcla que constaba 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 durante otros 30 min a 40 °C y a continuación se eliminó la mezcla de disolvente en el evaporador rotativo al vacío. El residuo se disolvió en agua y se neutralizó con ácido clorhídrico diluido, el producto final se aspiró y se secó al vacío.

Masa molar media calc.: 7248 g/mol

40 Funcionalidad media: aprox. 13 COOH

Polímero 5: Poliuretano hiperramificado a partir de diisocianato de 2,4-toluileno (TDI), trimetilolpropano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) y ácido hidroxipiválico, terminados en COOH

45 Se introdujeron 400 g de 2,4-TDI bajo inertización de nitrógeno y se añadieron agitando bien 155 g de TMP en el plazo de 1 min, disueltos en 555 g de 2-butanona. Tras la dosificación de 0,2 g de dilaurato de dibutilestaño, la mezcla de reacción se agitó a 60 °C y se observó tritimétricamente la disminución del contenido de NCO. Al alcanzar un contenido de NCO del 6,5 % en peso, se añadieron 94 g de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, disueltos en 94 g de 2-butanona, y se agitaron 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 siguieron agitando durante 8 h a 60 °C, y finalmente se agregaron 100 g de metanol. La mezcla de disolvente se eliminó en el evaporador rotativo y el producto se secó al vacío.

50 Masa molar media calc.: 2723 g/mol

Funcionalidad media: aprox. 6 COOH

Polímero 6: Poliuretano hiperramificado a partir de diisocianato de hexametileno (HDI), ácido dimetilolpropiónico (DMPA) y trimetilolpropano (TMP), terminados en COOH y OH

- 5 Se introdujeron 100 g de HDI, disueltos en 250 g de dimetilacetamida (DMAc), bajo inertización de nitrógeno. A continuación, se añadieron agitando bien en el plazo 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, la mezcla de reacción se calentó a 70 °C y se observó tritométricamente la disminución del contenido de NCO. Al alcanzar un contenido de NCO del 1,5 % en peso, se añadieron 13,5 g de trimetilolpropano, disueltos en 50 g de DMAc, y se siguieron agitando durante 1 h más a 70 °C. A continuación, el producto se liberó del disolvente en el evaporador rotativo al vacío.

Masa molar media calc.: 2793 g/mol

- 10 Funcionalidad media: aprox. 9 COOH y 3 OH

Polímero 7: Poliuretano hiperramificado a partir de diisocianato de isoforona (IPDI), ácido dimetilolpropiónico (DMPA), trimetilolpropano (TMP) y politetrahidrofurano, terminados en COOH y OH

- 15 Se introdujeron 222 g de IPDI bajo inertización de nitrógeno. A continuación, se añadió agitando bien en el plazo de 1 min la mezcla de 67 g de TMP y 67 g de ácido dimetilolpropiónico, disueltos en 356 g de DMAc. Tras la dosificación de 0,4 g de dilaurato de dibutilestaño, la mezcla de reacción se calentó a 60 °C, se agitó a esta temperatura y se observó tritométricamente la disminución del contenido de NCO. Al alcanzar un contenido de NCO del 1,0 % en peso, se añadieron 32 g de PoliTHF 250 (politetrahidrofurano, masa molar media 250 g/mol, empresa BASF AG) y se siguió agitando durante 3 h a 60 °C. Durante este tiempo, el contenido de NCO de la mezcla descendió al 0 %. A continuación, el producto se liberó del disolvente en el evaporador rotativo a 60 °C al vacío.

- 20 Masa molar media calc.: 4408 g/mol

Funcionalidad media: aprox. 6 COOH y 8 OH

Polímero 8: Poliuretano hiperramificado a partir de diisocianato de hexametileno (HDI), ácido dimetilolpropiónico (DMPA) y trimetilolpropano (TMP), terminados en COOH y OH

- 25 Se introdujeron 400 g de HDI a temperatura ambiente bajo inertización de nitrógeno. A continuación, se añadió agitando bien en el plazo 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, la mezcla de reacción se calentó a 70 °C y se observó tritométricamente la disminución del contenido de NCO. Al alcanzar un contenido de NCO del 0,9 % en peso, se añadieron 100 g de metanol y se siguió agitando durante 30 min a 70 °C. A continuación, el producto se libera del disolvente en el evaporador rotativo al vacío.

- 30 Masa molar media calc.: 2451 g/mol

Funcionalidad media: aprox. 4 COOH y 5 OH

Polímero 9: Poliesteramida hiperramificada, HYBRANE H 1500, empresa DSM N.V., terminada en OH

Masa molar media calc.: 1500 g/mol

Funcionalidad media: aprox. 8 OH

- 35 Tintas de impresión de acuerdo con la invención con polímeros hiperramificados

La calidad de las tintas de impresión líquidas de acuerdo con la invención se determinó mediante fuerza de adhesión de la tinta de impresión.

La fuerza de adhesión de la película de tinta de impresión se determinó sobre distintos materiales de impresión.

Ejemplos 1 - 18

- 40 Determinación de fuerzas de adhesión de los sistemas de tintas de impresión que contienen polímeros hiperramificados sobre distintos materiales de impresión en comparación con un sistema estándar

Método de medición de resistencia Tesa

El procedimiento de prueba «resistencia Tesa» sirve para determinar la adhesión de una película de tinta de impresión sobre el material de impresión.

- 45 Preparación de las muestras

La tinta diluida por viscosidad de impresión se presiona sobre el material de impresión prescrito o se fija con una rasqueta de 6 µm.

Realización de la prueba

Se pega una tira de cinta Tesa (cinta adhesiva de 19 mm de anchura, artículo BDF 4104, empresa Beiersdorf AG) sobre la película de tinta de impresión, se presiona de manera homogénea y se vuelve a arrancar tras 10 segundos. Este proceso se repite 4 veces en el mismo lugar del objeto de ensayo respectivamente con una nueva tira de cinta Tesa. Cada tira de Tesa se pega sucesivamente sobre un papel blanco, en el caso de tintas blancas sobre un papel negro. La prueba se realiza inmediatamente tras la aplicación de la tinta.

5

Evaluación

Se realiza una prueba visual de la superficie del objeto de ensayo en cuanto a deterioro. La calificación se realiza de 1 (muy mal) a 5 (muy bien).

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

70,0	Preparación de pigmento (empresa BASF Drucksysteme)
8,0	Nitrocelulosa (empresa Wolf)
1,0	Oleamida (empresa Croda)
0,5	Ceras de PE (empresa BASF AG)
2,0	Ftalato de dibutilo (empresa Brenntag)
10,5	Etanol
6,0*	Polímero hiperramificado como co-aglutinante (de acuerdo con las Tablas 1 y 2)
2,0**	Quelato de titanio (empresa Du Pont)

* = El polímero hiperramificado se preparó como solución al 75 % en etanol

** = El quelato de titanio se omitió en la segunda serie de ensayos (Tabla 2).

Tabla 1: Aglutinante estándar en comparación con polímeros hiperramificados

Ejemplo	Co-aglutinante	Material de impresión (lámina)		
		PP	PET Melinex 800	PA Walomid XXL
1 (comparación)	Poliuretano estándar (PUR 7313, empresa 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
9	Polímero 9	5	5	1

Tabla 2: Sistemas sin quelato de titanio como agente adhesivo

Ejemplo	Polímero	Material de impresión (lámina)		
		PP	PET Melinex 800	PA Walomid XXL

(continuación)

Ejemplo	Polímero	Material de impresión (lámina)		
10 (comparación)	Poliuretano estándar (PUR 7313, empresa BASF)	1	1	1
11	Polímero 1	4	4,5	4,5
12	Polímero 3	4	4,5	4
13	Polímero 4	5	4,5	4,5
14	Polímero 5	5	5	3
15	Polímero 6	5	5	5
16	Polímero 7	5	4	5
17	Polímero 8	5	5	5
18	Polímero 9	4	4,5	4,5
PP = polipropileno PET = tereftalato de polietileno PA = poliamida				

5 Los ejemplos muestran que la adhesión de las tintas de impresión líquidas de acuerdo con la invención sobre distintos sustratos es considerablemente mejor que con el uso de polímeros no hiperramificados convencionales como aglutinante. Con el uso de aglutinantes convencionales, tiene que añadirse forzosamente un agente adhesivo para poder obtener resultados aprovechables al menos en algunos casos. Sobre PA, la adhesión no resulta satisfactoria a pesar de los agentes adhesivos. Por la sustitución de los aglutinantes convencionales por polímeros hiperramificados puede incrementarse la fuerza de adhesión. De manera especialmente ventajosa, puede prescindirse de agentes adhesivos. No obstante, con polímeros hiperramificados se obtiene una adhesión excelente en todos los casos.

10

REIVINDICACIONES

1. Tinta de impresión líquida para la impresión en huecograbado y/o la impresión flexográfica, que comprende al menos, en cada caso con respecto a la suma de todos los constituyentes, del 50 al 80 % en peso de un disolvente o de una mezcla de distintos disolventes, del 5 al 25 % en peso de al menos un colorante, del 5 al 30 % en peso de uno o varios aglutinantes así como opcionalmente del 0 al 20 % de otros aditivos, **caracterizada porque**, en al menos uno de los aglutinantes se trata de un polímero hiperramificado no uniforme molecular y estructuralmente que presenta grupos funcionales seleccionados de poliuretanos hiperramificados, poliuretanos de poliurea hiperramificados, poliureas hiperramificadas, poliéteres hiperramificados, poliaminas hiperramificadas, poliamidas hiperramificadas, poliesteramidas hiperramificadas y polieteramidas hiperramificadas.
2. Tinta de impresión líquida de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque**, en el caso de los grupos funcionales de los polímeros hiperramificados, se trata de grupos funcionales idénticos o diferentes, seleccionados del grupo de -COOH, -COOR, -CONHR, -CONH₂, -OH, -SH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SO₃H, -SO₃R, -NHCOOR, -NHCONH₂, -NHCONHR, siendo R un resto alquilo de cadena lineal o ramificado dado el caso sustituido o un resto arilo dado el caso sustituido, o (si es posible) de sales de estos grupos.
3. Tinta de impresión líquida de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada porque**, en el caso de los grupos funcionales, se trata de -OH y/o -COOH.
4. Tinta de impresión líquida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el polímero hiperramificado presenta en promedio al menos 4 grupos funcionales.
5. Tinta de impresión líquida de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada porque** el polímero hiperramificado presenta de 4 a 30 grupos funcionales.
6. Tinta de impresión líquida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el polímero hiperramificado es soluble en agua o dispersable en agua.
7. Barniz de impresión para la imprimación de materiales de impresión no impresos o el sobrebarnizado de materiales de impresión impresos, que comprende al menos un disolvente o una mezcla de distintos disolventes, seleccionados de xileno, alcoholes, alcoholes sustituidos, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de n-propilo, acetato de n-butilo y sus mezclas, agua y mezclas de disolvente que contienen agua, uno o varios aglutinantes así como opcionalmente otros aditivos, **caracterizado porque**, en el caso de al menos uno de los aglutinantes, se trata de un polímero hiperramificado no uniforme molecular y estructuralmente que presenta grupos funcionales.
8. Uso de polímeros hiperramificados no uniformes molecular y estructuralmente que presentan grupos funcionales, seleccionados de poliuretanos hiperramificados, poliuretanos de poliurea hiperramificados, poliureas hiperramificadas, poliéteres hiperramificados, poliaminas hiperramificadas, poliamidas hiperramificadas, poliesteramidas hiperramificadas y polieteramidas hiperramificadas, para la preparación de tintas de impresión y barnices de impresión.
9. Uso de polímeros hiperramificados de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** el polímero hiperramificado se usa como aglutinante.
10. Uso de polímeros hiperramificados de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque**, en el caso de los grupos funcionales, se trata de grupos funcionales idénticos o diferentes, seleccionados del grupo de -COOH, -COOR, -CONHR, -CONH₂, -OH, -SH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SO₃H, -SO₃R, -NHCO-OR, -NHCONH₂, -NHCONHR, siendo R un resto alquilo de cadena lineal o ramificado dado el caso sustituido o un resto arilo dado el caso sustituido, o (si es posible) de sales de estos grupos.
11. Tinta de impresión líquida para la impresión en huecograbado y/o la impresión flexográfica, que comprende al menos, en cada caso con respecto a la suma de todos los constituyentes, del 50 al 80 % en peso de un disolvente o de una mezcla de distintos disolventes, seleccionados de hidrocarburos, alcoholes, alcoholes sustituidos, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de n-propilo, acetato de n-butilo y sus mezclas, agua y mezclas de disolvente que contienen agua, del 5 al 25 % en peso de al menos un colorante, del 5 al 30 % en peso de uno o varios aglutinantes así como opcionalmente del 0 al 20 % de otros aditivos, **caracterizada porque**, en al menos uno de los aglutinantes, se trata de un poliéster hiperramificado no uniforme molecular y estructuralmente que presenta grupos funcionales.
12. Tinta de impresión líquida de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizada porque**, en el caso de los grupos funcionales del poliéster hiperramificado, se trata de grupos funcionales idénticos o diferentes, seleccionados del grupo de -COOH, -COOR, -CONHR, -CONH₂, -OH, -SH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SO₃H, -SO₃R, -NHCO-OR, -NHCONH₂, -NHCONHR, siendo R un resto alquilo de cadena lineal o ramificado dado el caso sustituido o un resto arilo dado el caso sustituido, o (si es posible) de sales de estos grupos.
13. Tinta de impresión líquida de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizada porque**, en el caso de los grupos funcionales, se trata de -OH y/o -COOH.

14. Tinta de impresión líquida de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizada porque** el poliéster hiperramificado presenta en promedio al menos 4 grupos funcionales.
15. Tinta de impresión líquida de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizada porque** el poliéster hiperramificado presenta de 4 a 30 grupos funcionales.
- 5 16. Tinta de impresión líquida de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 15, **caracterizada porque** el poliéster hiperramificado es soluble en agua o dispersable en agua.