

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 506**

51 Int. Cl.:

C08G 18/78 (2006.01)
C09D 175/14 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C09D 11/00 (2014.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2013 PCT/EP2013/060575**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2013 WO13178523**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2013 E 13724819 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2855553**

54 Título: **Compuestos curables por radiación**

30 Prioridad:

30.05.2012 EP 12169921

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

25.07.2017

73 Titular/es:

**IGM MALTA LIMITED (100.0%)
114, The Strand
Gzira GZR 1027, MT**

72 Inventor/es:

**KACZUN, JÜRGEN;
SCHWALM, REINHOLD;
TRUMBO, DAVID y
SITZMANN, EUGENE VALENTINE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 626 506 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

Compuestos curables por radiación

La invención se refiere a formulaciones de baja viscosidad de compuestos curables por radiación, procedimientos para su fabricación, y su uso en tintes, tintas para impresión y lacas para impresión que las contienen.

- 5 Los documentos US 3429852, US 3214492, US 3622848, US 4304895 divulgan derivados de aceto- y benzofenona como fotoiniciadores que, dado el caso están unidos, mediante un grupo espaciador con un grupo (met)acrilato y que con ello pueden ser incorporados en una polimerización por radicales.

El documento DE 19501025 divulga grupos viniloxicarbonilo unidos a un sistema fotoiniciador, que así mismo pueden ser incorporados a una polimerización por radicales.

- 10 Sin embargo, los compuestos divulgados allí son, debido a las limitadas posibilidades de las estructuras de espaciadores, variables sólo dentro de pequeños límites. Además, frecuentemente tales compuestos no reaccionan completamente en la polimerización por UV y en consecuencia pueden migrar desde el recubrimiento.

El documento WO 03/68785 divulga reacciones de fotoiniciadores del tipo óxido de acilfosfina con diisocianatos. No se manifiestan funcionalizaciones más avanzadas de los grupos isocianato libres.

- 15 El documento WO 03/68783 manifiesta reacciones de fotoiniciadores de óxido de acilfosfina, que dado el caso tienen grupos hidroxialquilo, con di y poliisocianatos. No se manifiesta funcionalización más avanzada de los grupos isocianato libres.

- 20 El documento EP 632329 divulga fotoiniciadores del tipo benzofenona, acetofenona o hidroxiacetofenona, que tienen grupos funcionales diisocianato. Los isocianatos así obtenidos pueden a continuación ser transformados adicionalmente en derivados, por ejemplo mediante reacción del grupo isocianato libre con hidroxialquil(met)acrilatos, de modo que se obtienen fotoiniciadores, que pueden ser incorporados en una reacción de polimerización por radicales.

Es una desventaja de esta funcionalización, que mediante el uso de diisocianatos solamente puede alcanzarse un bajo grado de funcionalización.

- 25 El documento DE 10 2006 047 863 A1 describe la unión de fotoiniciadores a poliisocianatos, para modificarlos de modo que puedan ser incorporados.

- 30 Es una desventaja que los productos así obtenidos exhiben aun una viscosidad relativamente alta, lo cual dificulta su capacidad para incorporarse y su versatilidad en masas de recubrimiento y en particular tintas para impresión y lacas para impresión. Además, se manifiestan exclusivamente ejemplos de fabricación que usan dibutil estañodilaurato, que es preocupante desde el punto de vista toxicológico.

El documento WO 00/39183 describe poliisocianatos que tienen grupos alofanato, que portan dobles enlaces C=C activados, que pueden formar polímeros por radicales.

- 35 El documento DE 102 46 512 describe un procedimiento diferente para la producción de los mismos compuestos que se describen en WO 00/39183, así como diferentes productos de reacción de estos compuestos. Se manifiesta también el acoplamiento químico de los estabilizantes de polimerización, mediante grupos isocianato libres.

- 40 Es una desventaja de estos poliisocianatos, que para el curado por radiación con UV requieren de la adición de un fotoiniciador. Si se añaden fotoiniciadores como componentes separados, entonces esto requiere por un lado una etapa adicional de dosificación y por el otro lado trae consigo el peligro de una omisión de dosificación. Además, en los fotoiniciadores de bajo peso molecular que van a ser dosificados, existe el peligro de que estos puedan migrar desde el recubrimiento curado y así, en el caso de la aplicación en tintas para impresión curables con UV, puedan sobrepasar los empaques hasta el producto empacado.

- 45 Fue objetivo de la presente invención suministrar fotoiniciadores que puedan ser incorporados de una manera tan completa como sea posible en masas para recubrimiento curables por radiación y de modo particular en tintes, tintas para impresión y lacas para impresión, y que muestren una baja tendencia a la migración y al respecto exhiban una viscosidad más baja que la de productos comparables del estado de la técnica. Además, los fotoiniciadores que pueden ser incorporados no deberían contener sustancias preocupantes desde el punto de vista toxicológico, que excluyan su aplicabilidad por ejemplo en empaques para alimentos.

Se logró el objetivo mediante un procedimiento para la fabricación de fotoiniciadores con baja viscosidad, que pueden ser incorporados, que comprende las etapas

1) construcción de un poliuretano A, que contiene como componentes constituyentes

(a) por lo menos un poliisocianato que tiene grupos alofanato con una funcionalidad NCO de por lo menos 2, constituido por alquilendiisocianatos C₄ a C₂₀ alifáticos,

5 (b) por lo menos un compuesto con en cada caso por lo menos un grupo reactivo frente al isocianato y por lo menos un grupo insaturado que puede formar polímeros por radicales,

(c) por lo menos un fotoiniciador con por lo menos un grupo reactivo frente al isocianato,

(d) dado el caso por lo menos otro di y/o poliisocianato, que es diferente al compuesto (a),

(e) dado el caso por lo menos un compuesto con por lo menos dos grupos reactivos frente al isocianato, así como

(f) dado el caso por lo menos un compuesto con exactamente un grupo reactivo frente al isocianato

10 bajo condiciones de ausencia de agua, en el que la fabricación de los poliuretanos (A) ocurre en presencia de menos de 1000 ppm en peso de un compuesto que contiene bismuto, zinc y/o titanio y en una etapa 2) se mezcla el poliuretano (A) obtenido en la etapa 1) con 0,5 a 4 % en peso de agua, referido a la cantidad de poliuretano (A).

15 La mezcla de reacción obtenida en la fabricación de los poliuretanos de acuerdo con la invención exhibe por regla general un promedio aritmético de peso molar M_n inferior a 10000 g/mol, preferiblemente inferior a 5000 g/mol, de modo particular preferiblemente inferior a 4000 y de modo muy particular preferiblemente inferior a 2000 g/mol (determinado por cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano y poliestireno como estándar).

20 En una forma preferida de realización de la invención, los poliuretanos de acuerdo con la invención no exhiben prácticamente grupos isocianato libres, es decir el contenido de grupos isocianato libres es inferior a 0,5 % en peso, preferiblemente inferior a 0,3, de modo particular preferiblemente inferior a 0,2, de modo muy particular preferiblemente inferior a 0,1, en particular inferior a 0,05 y en especial 0 % en peso.

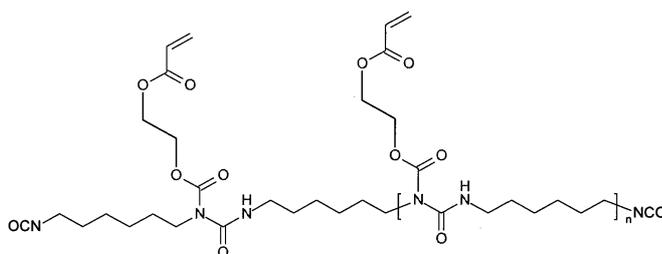
El componente (a) son poliisocianatos que tienen grupos alofanato, con una funcionalidad NCO de por lo menos 2, preferiblemente de 2 a 5 y de modo particular preferiblemente de 2 a 4. Los poliisocianatos (a) que tienen grupos alofanato están constituidos por alquilendiisocianatos C₄ a C₂₀ alifáticos, preferiblemente por un 1,6-hexametilendiisocianato.

25 De modo particular preferiblemente el componente (b) está unido mediante grupos alofanato al componente (a).

De acuerdo con la invención, los poliuretanos (A) pueden contener grupos alofanato, preferiblemente el contenido de grupos alofanato en tales poliuretanos de acuerdo con la invención (calculado como C₂N₂HO₃ = 101 g/mol) es 1 a 28 % en peso, preferiblemente de 3 a 25 % en peso.

30 En una forma preferida de realización de la presente invención, de los compuestos (b) con en cada caso por lo menos un grupo reactivo frente al isocianato y por lo menos un grupo insaturado que puede formar polímeros por radicales, que forman los componentes constituyentes de los poliuretanos (A) de acuerdo con la invención, por lo menos 20 % molar, preferiblemente por lo menos 25 % molar, de modo particular preferiblemente por lo menos 30 % molar, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 35 % molar, en particular por lo menos 40 % molar y en especial por lo menos 50 % molar está unido a grupos alofanato.

35 En una forma particularmente preferida de realización, es un poliisocianato que tiene grupos alofanato de la fórmula (I)



en la que n es un número entero positivo, que en promedio estadístico es 1 a 5, preferiblemente de 1 a 3.

40 Como componentes (b) entran en consideración de acuerdo con la invención por lo menos un compuesto (b), que porta por lo menos un grupo reactivo frente al isocianato y por lo menos un grupo que puede formar polímeros por radicales.

Los compuestos (b) exhiben preferiblemente exactamente un grupo reactivo frente al isocianato y 1 a 5, de modo particular preferiblemente 1 a 4 y de modo muy particular preferiblemente 1 a 3 grupos que pueden formar polímeros por radicales.

5 Preferiblemente los componentes (b) exhiben un peso molar inferior a 10000 g/mol, de modo particular preferiblemente inferior a 5000 g/mol, de modo muy particular preferiblemente inferior a 4000 g/mol y en particular inferior a 3000 g/mol. Los compuestos (b) especiales exhiben un peso molar inferior a 1000 o concretamente inferior a 600 g/mol.

10 Los grupos reactivos frente al isocianato pueden ser por ejemplo -OH, -SH, -NH₂ y -NHR¹, en la que R¹ significa hidrógeno o un grupo alquilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butil o tert-butilo.

15 Los componentes (b) pueden ser por ejemplo monoésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido acrilamidoglicólico y ácido metacrilamidoglicólico, que exhiben preferiblemente 2 a 20 átomos de C y por lo menos dos grupos hidroxilo, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,1-dimetil-1,2-etanodiol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 2-etil-1,4-butanodiol, 1,4-dimetilolciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, eritritol, sorbitol, polietilenglicol con una masa molar entre 106 y 2000, polipropilenglicol con un peso molar entre 134 y 2000, poli-THF con un peso molar entre 162 y 2000 o poli-1,3-propanodiol con un peso molar entre 134 y 400. Además, pueden usarse también ésteres o amidas del ácido (met)acrílico con aminoalcoholes por ejemplo 2-aminoetanol, 2-(metilamino)etanol, 3-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol o 2-(2-amino-etoxi)etanol, 2-mercaptoetanol o poliaminoalcanos, como etilendiamins o dietilentriamina, o ácido vinilacético.

25 Además, son adecuados también polieter o poliesteres o poliacrilatopolioles insaturados con una funcionalidad OH promedio de 2 a 10, aunque también se prefiere menor.

Son ejemplos de amidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados con aminoalcoholes hidroxialquil(met)acrilamidas como N-hidroximetilacrilamida, N-hidroximetilmetacrilamida, N-hidroxietilacrilamida, N-hidroxietilmetacrilamida, 5-hidroxi-3-oxapentil(met)acrilamida, N-hidroxialquilcrotonamidas como N-hidroximetilcrotonamida o N-hidroxialquilmaleinimidas como N-hidroxietilmaleinimida.

30 Preferiblemente se usan 2-hidroxietil(met)acrilato, 2- o 3-hidroxi-propil-(met)acrilato, 1,4-butandiolmono(met)acrilato, neopentilglicolmono(met)acrilato, 1,5-pentandiolmono(met)acrilato, 1,6-hexandiolmono(met)acrilato, glicerinmono- y di(met)acrilato, trimetilolpropanomono- y di(met)acrilato, pentaeritritolmono-, -di- y -tri(met)acrilato así como 2-amino-etil(met)acrilato, 2-aminopropil(met)acrilato, 3-aminopropil(met)acrilato, 4-aminobutil(met)acrilato, 6-aminohexil(met)acrilato, 2-tioetil(met)acrilato, 2-aminoetil(met)acrilamida, 2-aminopropil(met)acrilamida, 3-aminopropil(met)acril-amida, 2-hidroxietil(met)acrilamida, 2-hidroxipropil(met)acrilamida o 3-hidroxipropil(met)acrilamida. De modo particular se prefieren 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 2- o 3-hidroxipropilacrilato, 1,4-butanodiolmonoacrilato, 3-(acriloloxi)-2-hidroxipropil(met)acrilato así como los monoacrilatos de polietilenglicol de masa molar de 106 a 238.

40 En una forma preferida de realización, los componentes (b) pueden ser también mezclas técnicas de trimetilolpropano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano o dipentaeritritol a los que se ha introducido grupo acrílico, o trimetilolpropano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano o dipentaeritritol a los que se introdujo grupo alcoxilo, preferiblemente grupo propoxilo y/o grupo etoxilo, de modo particular preferiblemente grupo etoxilo. Al respecto, son principalmente mezclas de polioles con introducción completa e incompleta de grupos acrílico, por ejemplo los compuestos (b) son mezclas técnicas de la introducción de grupo acrílico en pentaeritritol, que exhiben principalmente un número OH según DIN 53240 de 99 a 115 mg KOH/g y consisten predominantemente en pentaeritritoltriacrilato y pentaeritritoltetraacrilato, y pueden contener cantidades menores de pentaeritritoldiacrilato. Esto tiene como ventaja que el pentaeritritoltetraacrilato no es incorporado en el poliuretano de acuerdo con la invención, sino que actúa simultáneamente como diluyente de reactivos.

50 El componente (c) es por lo menos un fotoiniciador con por lo menos un grupo reactivo frente al isocianato, preferiblemente por lo menos un fotoiniciador del tipo α -hidroxiacetofenona o tipo benzofenona, en cada caso con por lo menos un grupo reactivo frente al, de modo particular preferiblemente por lo menos un fotoiniciador del tipo α -hidroxiacetofenona.

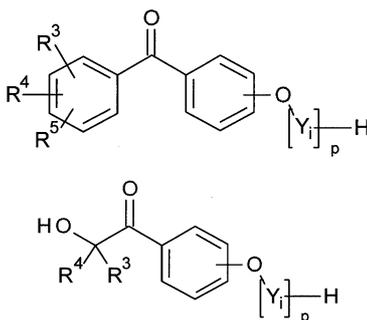
55 En el marco de este documento, como fotoiniciador se entiende un compuesto que puede escindirse en por lo menos un radical, mediante radiación electromagnética, preferiblemente por radiación UV, luz visible o radiación IR, de modo particular preferiblemente por radiación UV o luz visible y de modo muy particular preferiblemente por

radiación UV.

El componente (c) puede contener uno o más de uno, por ejemplo 1 a 3, preferiblemente 1 a 2 y de modo particular, particularmente exactamente un grupo activo como fotoiniciador, preferiblemente grupo α -hidroxiacetofenona o grupo benzofenona, de modo particular preferiblemente grupo α -hidroxiacetofenona. Además, el componente (c) puede contener uno o más de uno, por ejemplo 1 a 4, preferiblemente 1 a 3, de modo particular preferiblemente 1 a 2 y de modo muy particular preferiblemente exactamente un grupo reactivo frente al isocianato.

Los grupos activos como fotoiniciador pueden ser preferiblemente hidroxibenzofenonas o hidroxiacetofenonas y de modo particular preferiblemente hidroxiacetofenonas.

Son componentes (c) preferidos



en los que

R^3 , R^4 y R^5 pueden ser en cada caso independientemente uno de otro, hidrógeno, un grupo alquilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo alquilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono,

p puede ser 0 (cero) o un número entero de 1 a 10 y

Y_i para $i = 1$ a p puede ser elegido independientemente uno de otro de entre los grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CHVin}-\text{O}-$, $-\text{CHVin}-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CHPh}-\text{O}-$ y $-\text{CHPh}-\text{CH}_2-\text{O}-$, preferiblemente de entre el grupo de $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ y $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$, y de modo particular preferiblemente $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$.

Preferiblemente el grupo $-\text{O}-[\text{Y}_i]_p-\text{H}$ se encuentra en posición para respecto al grupo carbonilo.

Preferiblemente, los radicales R^3 , R^4 y R^5 son, independientemente uno de otro, hidrógeno o metilo, de modo particular preferiblemente hidrógeno.

Preferiblemente p es 0 a 4, de modo particular preferiblemente 1 a 3 y de modo muy particular preferiblemente 1.

Son componentes (c) preferidos 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propano-1-ona, 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona, 1-[4-[2-hidroxi-2-metil-propionil]-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propano-1-ona, 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil]-2-metil-propano-1-ona, 2-hidroxi-1-[4-[hidroxi-4-(2-hidroxi-2-metil-propanil)fenil]-metil]fenil]-2-metil-propano-1-ona, [4-[3-(4-benzoilfenoxi)-2-hidroxi-propoxi]-fenil]-fenil-metanona, benzoina, benzoin-iso-butiléter, benzoin-tetrahidropiranoiléter, benzoin-metiléter, benzoin-etiléter, benzoinbutiléter, benzoin-iso-propiléter, 7-H-benzoin-metiléter, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona o 1-hidroxiacetofenona.

De modo particular se prefieren 1-[4-[2-hidroxi-2-metil-1-propano-1-ona, 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil]-2-metilpropano-1-ona y 2-hidroxi-1-[4-[hidroxi-4-(2-hidroxi-2-metil-propanil)fenil]-metil]fenil]-2-metil-propano-1-ona, de modo muy particular se prefiere 1-[4-[2-hidroxi-2-metil-1-propano-1-ona.

El componente (d) opcional es por lo menos otro di y/o poliisocianato, que es diferente del compuesto (a). Aquí también son posibles los diisocianatos mencionados anteriormente, es decir compuestos con la funcionalidad 2.

Como componente (d) entran en consideración por ejemplo di- y poliisocianatos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos con una funcionalidad con NCO de por lo menos 2, preferiblemente 2 a 5 y de modo particular preferiblemente más de 2 a 4.

Como poliisocianatos entran en consideración poliisocianatos que exhiben grupos isocianurato, poliisocianatos que exhiben grupos uretdiondiisocianatos, grupos biuret, poliisocianatos que exhiben grupos uretano o grupos alofanato, poliisocianatos que exhiben grupos oxadiazintriona, poliisocianatos modificados con uretonimina de

alquilendiisocianatos C₄-C₂₀ lineales o ramificados, diisocianatos cicloalifáticos con en total 6 a 20 átomos de C o diisocianatos aromáticos con en total 8 a 20 átomos de C o sus mezclas. Se prefieren isocianuratos, biuretes y alofanatos, de modo particular preferiblemente isocianuratos y alofanatos y de modo muy particular preferiblemente alofanatos.

- 5 Los poliisocianatos son preferiblemente poliisocianatos a base de uno o varios diisocianatos con 4 a 20 átomos de C. Son ejemplos de diisocianatos comunes los diisocianatos alifáticos como tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (1,6-diisocianatohexano), octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, derivados de diisocianato de lisina, tetrametilxililendiisocianato, trimetilhexandiisocianato o tetrametilhexandiisocianato, diisocianatos cicloalifáticos como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforondiisocianato), 1,3- o 1,4-bis-(isocianatometil)ciclohexano o 2,4-, o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano así como diisocianatos aromáticos como 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato y sus mezclas de isómeros, m- o p-xililendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-diisocianato-difenilmetano y sus mezclas de isómeros, 1,3- o 1,4-fenilendiisocianato, 1-cloro-2,4-fenilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, difenileno-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 3-metildifenilmetano-4,4'-diisocianato, tetrametilxililendiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno o difenileter-4,4'-diisocianato.

Pueden estar presentes también mezclas de los diisocianatos mencionados.

Se prefieren hexametilendiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, isoforondiisocianato y di(isocianatociclohexil)metano, de modo particular se prefiere hexametilendiisocianato.

- 20 Los poliisocianatos utilizables tienen preferiblemente un contenido de grupos isocianato (calculado como NCO, peso molecular = 42) de 10 a 60 % en peso referido al di- y poliisocianato (mezcla), preferiblemente 15 a 60 % en peso y de modo particular preferiblemente 20 a 55 % en peso.

Se prefieren los poliisocianatos constituidos por poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, por ejemplo diisocianatos alifáticos o bien cicloalifáticos mencionados previamente, o sus mezclas.

- 25 Como componentes (e) entran en consideración compuestos que exhiben por lo menos dos grupos reactivos frente al isocianato, por ejemplo -OH, -SH, -NH₂ o -NHR², en la que R² puede significar independientemente uno de otro hidrógeno, metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o tert-butilo.

- Los compuestos (e) con exactamente 2 grupos reactivos frente al isocianato son preferiblemente dioles que exhiben 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,1-dimetiletano-1,2-diol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, neopentilglicoléster del ácido hidroxipivalico, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, bis-(4-hidroxiciclohexano)isopropilideno, tetrametilciclobutanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, ciclooctanodiol, norbornanodiol, pinanodiol, decalindiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,4-dietil-octano-1,3-diol, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol B, bisfenol S, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, poli-THF con una masa molar entre 162 y 2000, poli-1,2-propanodiol o poli-1,3-propandiol con una masa molar entre 134 y 1178 o polietilenglicol con una masa molar entre 106 y 2000 así como diaminas alifáticas, como metileno, y isopropilideno-bis-(ciclohexilamina), piperazina, 1,2-, 1,3- o 1,4-diaminociclohexano, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexano-bis-(metilamina), etc., ditioles o alcoholes polifuncionales, amino alcoholes secundarios o primarios, como etanolamina, monopropanolamina etc. o tioalcoholes, como tioetilenglicol.

- 40 Aquí son particularmente adecuados los dioles cicloalifáticos, como por ejemplo bis-(4-hidroxiciclohexano)isopropilideno, tetrametilciclobutanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, ciclooctanodiol o norbornanodiol.

Otros compuestos (e) pueden ser compuestos con por lo menos tres grupos reactivos frente al isocianato.

- 45 Por ejemplo, estos componentes pueden exhibir 3 a 6, preferiblemente 3 a 5, de modo particular preferiblemente 3 a 4 y de modo muy particular preferiblemente 3 grupos reactivos frente al isocianato.

Por regla general el peso molecular de estos componentes es de no más de 2000 g/mol, preferiblemente no más de 1500 g/mol, de modo particular preferiblemente no más de 1000 g/mol y de modo muy particular preferiblemente no más de 500 g/mol.

- 50 Estos son preferiblemente polioles que exhiben 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, glicerina, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomaltol, de modo particular se prefieren trimetilolpropano, pentaeritritol y glicerina y de modo muy particular se prefiere trimetilolpropano.

Son componentes (f) opcionales aquellos con dado el caso por lo menos un compuesto con exactamente un grupo reactivo frente al isocianato. En una forma preferida de realización está presente por lo menos un componente (f).

Al respecto, preferiblemente son monooles, de modo particular preferiblemente alcanos y de modo muy particular preferiblemente alcanos con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12, de modo particular preferiblemente 1 a 6, de modo muy particular preferiblemente 1 a 4 y en particular 1 a 2 átomos de carbono.

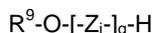
Son ejemplos de ello metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, tert-butanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, mezclas de isómeros de isodecanol, undecanol, n-dodecanol (laurilalcohol), mezclas de isómeros de isotridecanol, n tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, heptadecanol, octadecanol, nonadecanol, eicosanol, 2-etilhexanol, ciclopentanol, ciclohexanol, ciclooctanol, ciclododecanol, etilenglicolmonometiléter, etilenglicolmonoetiléter, dietilenglicol, 1,3-propandiolmonometiléter, se prefieren metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, tert-butanol, n-hexanol, 2-etilhexanol, ciclopentanol, ciclohexanol, y ciclododecanol, de modo particular se prefieren metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol y tert-butanol, de modo muy particular se prefieren n-propanol, y etanol y en particular etanol.

En una forma preferida, pero también posible de realización, los monooles pueden ser los alcoholes cicloalifáticos mencionados, preferiblemente ciclopentanol o ciclohexanol, de modo particular preferiblemente ciclohexanol.

En otra forma preferida de realización, los monooles pueden ser los alcoholes alifáticos mencionados con 6 a 20 átomos de carbono, de modo particular preferiblemente aquellos con 8 a 20 átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente aquellos con 10 a 20 átomos de carbono.

En una forma particularmente preferida de realización, los monooles son los mencionados alcoholes alifáticos, de modo muy particular preferiblemente los alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono, en particular etanol.

En otra realización alternativa preferida de modo particular, los monooles son alcoholes alifáticos con grupo alcóxido de la fórmula



en la que

R^9 es un radical alquilo que exhibe 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 10 a 20 átomos de carbono,

q es un número entero positivo de 1 a 15, preferiblemente 1 a 10 y

Z_i para $i = 1$ a q puede ser independientemente uno de otro elegidos de entre el grupo de $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ y $-CHPh-CH_2-O-$, preferiblemente de entre el grupo de $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, y de modo particular preferiblemente $-CH_2-CH_2-O-$.

Por el uso en los poliuretanos (A) de acuerdo con la invención de tales alcoholes alifáticos con grupo alcóxido como componente (f), los poliuretanos (A) así obtenidos muestran adicionalmente a sus otras propiedades positivas, una dispersión mejorada de los pigmentos en los tintes y tintas para impresión de acuerdo con la invención, lo cual hace posible en la impresión una elevada densidad de color.

Los poliuretanos utilizables de acuerdo con la invención son obtenidos mediante reacción mutua de los componentes (a), (b) y (c) así como dado el caso (d) y/o (e) y/o (f).

Al respecto, la composición molar (a):(b):(c):(d):(e):(f) por 1 mol de grupos reactivos isocianato en (a) y (d) juntos, es por regla general como sigue

(b) 1 - 50, preferiblemente 5 - 40, de modo particular preferiblemente 10 - 37,5 y en particular 15 - 33 % molar de grupos reactivos frente al isocianato,

(c) 1 - 50, preferiblemente 5 - 40, de modo particular preferiblemente 10 - 37,5 y en particular 15 - 33 % molar de grupos reactivos frente al isocianato,

(e) 0 - 50, preferiblemente 0 - 30, de modo particular preferiblemente 0 - 25 y en particular 0 - 20 y en especial 0 % molar de grupos reactivos frente al isocianato,

(f) 0 - 5, preferiblemente 0,1 - 3 y de modo particular preferiblemente 0,2 - 2 % molar de grupos reactivos frente al isocianato,

con la condición de que la suma de los grupos reactivos frente al isocianato corresponda número de grupos

isocianato en (a) y (d), en tanto esto no detenga la reacción por formación de poliisocianatos oligoméricos con otros grupos isocianato, por ejemplo por formación de dímeros o trímeros. La proporción de grupos isocianato de (d) a la suma de los grupos isocianato en (a) y (d) puede ser por ejemplo hasta 50%, preferiblemente hasta 25%, de modo particular preferiblemente hasta 10% y de modo muy particular preferiblemente 0, es decir sin compuesto (d) presente.

En la forma preferida de realización, en la cual se usa un poliisocianato que tiene grupos alofanato de la fórmula (I), el cual ya es un producto de adición de los componentes (a) y (b), para la fabricación del poliuretano (A) de acuerdo con la invención, la composición molar por grupos reactivos de isocianato en el compuesto de la fórmula (I) es como sigue:

(b) 0 a 30 % molar, preferiblemente 0 a 20, de modo particular preferiblemente 0 a 10 y de modo muy particular preferiblemente 0 % molar de grupos reactivos frente al isocianato,

(c) 50 a 100 % molar, preferiblemente 60 a 90 y de modo particular preferiblemente 60 a 80 % molar de grupos reactivos frente al isocianato,

(d) 0 a 30 % molar, preferiblemente 0 a 20, de modo particular preferiblemente 0 a 10 y de modo muy particular preferiblemente 0 % molar de grupos isocianato,

(e) 0 a 20 % molar, preferiblemente 0 a 10, de modo particular preferiblemente 0 a 50 y de modo muy particular preferiblemente 0 % molar de grupos reactivos frente al isocianato,

(f) 0 - 20, preferiblemente 0,1 - 20 y de modo particular preferiblemente 0,2 - 20 % molar de grupos reactivos frente al isocianato, con la condición de que la suma de grupos reactivos frente al isocianato corresponda a la suma de grupos isocianato.

La formación del producto de adición de compuesto que tiene grupos isocianato y el compuesto que contiene grupos reactivos frente a los grupos isocianato ocurre por regla general mediante mezcla de los componentes en cualquier orden, dado el caso a elevada temperatura.

Al respecto, preferiblemente se añade el compuesto que contiene grupos reactivos frente a los grupos isocianato, al compuesto que tiene grupos isocianato, preferiblemente en varias etapas.

De modo particular preferiblemente se coloca previamente el compuesto (a) que tiene grupos isocianato así como dado el caso (d) y se añaden los compuestos que contienen grupos reactivos frente al isocianato. En particular se coloca previamente el compuesto (a) que tiene grupos isocianato y se le agregan (b) y/o (c), preferiblemente (b). A continuación, dado el caso, pueden agregarse otros componentes deseados.

Por regla general, la reacción es ejecutada a temperaturas entre 5 y 100 °C, preferiblemente entre 20 a 90 °C y de modo particular preferiblemente entre 40 y 80°C y en particular entre 60 y 80 °C.

El procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado en presencia de menos de 1000 ppm en peso, preferiblemente menos de 500, de modo particular preferiblemente menos de 250 y de modo muy particular preferiblemente menos de 100 ppm en peso de un compuesto que tiene bismuto, zinc y/o titanio, preferiblemente un compuesto que tiene bismuto y/o titanio y de modo particular preferiblemente un compuesto que tiene bismuto.

Como compuestos de zinc y bismuto entran en consideración aquellos, en los cuales se usan los siguientes aniones: F⁻, Cl⁻, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, Br⁻, J⁻, JO₃⁻, CN⁻, OCN⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, S²⁻, SH⁻, HSO₃⁻, SO₃²⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, S₂O₂²⁻, S₂O₄²⁻, S₂O₅²⁻, S₂O₆²⁻, S₂O₇²⁻, S₂O₈²⁻, H₂PO₂²⁻, H₂PO₄⁴⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, P₂O₇⁴⁻, (OC_nH_{2n-1})⁻, (C_nH_{2n-1}O₂)⁻, (C_nH_{2n-3}O₂)⁻ así como (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻, en la que n representa los números 1 a 20. Al respecto, se prefieren los carboxilatos, en los cuales el anión obedece las fórmulas (C_nH_{2n-1}O₂)⁻ así como (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻ con n igual a 1 a 20. Las sales particularmente preferidas exhiben como aniones monocarboxilatos de la fórmula general (C_nH_{2n-1}O₂)⁻, en la que n representa los números 1 a 20. Al respecto, se mencionan en particular formiato, acetato, propionato, hexanoato, neodecanoato y 2-etilhexanoato.

Entre los catalizadores de zinc se prefieren los carboxilatos de zinc, de modo particular preferiblemente aquellos de carboxilatos que exhiben por lo menos seis átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente por lo menos ocho átomos de carbono, en particular diacetato de zinc (II) o dioctoato de zinc (II) o neodecanoato de zinc (II). Son por ejemplo catalizadores comunes en el mercado Borchí® Kat 22 de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania.

Entre los catalizadores de bismuto se prefieren los carboxilatos de bismuto, de modo particular preferiblemente aquellos de carboxilatos que exhiben por lo menos seis átomos de carbono, en particular octoatos, etilhexanoatos, neodecanoatos, o pivalatos de bismuto; por ejemplo K-KAT 348, XC-B221; XC-C227, XC 8203 y XK-601 de King

Industries, TIB KAT 716, 716LA, 716XLA, 718, 720, 789 de TIB Chemicals y aquellos de Shepherd Lausanne, así como por ejemplo Borchi® Kat 24; 315; 320 de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania .

Pueden ser mezclas de diferentes metales, como por ejemplo en Borchi® Kat 0245 de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania

5 Entre los compuestos de titanio se prefieren los tetra-alcoholatos de titanio $Ti(OR)_4$, de modo particular preferiblemente aquellos de alcoholes ROH con 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, tert-butanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, se prefieren metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, n-butanol, tert-butanol, de modo particular se prefieren iso-propanol y n-butanol.

10 Al respecto, en el procedimiento de acuerdo con la invención se trabaja bajo condiciones anhidras.

Al respecto, anhidro significa que el contenido de agua en el sistema de reacción es de no más de 5 % en peso, preferiblemente no más de 3 % en peso y de modo particular preferiblemente no más de 1 % en peso, de modo muy particular preferiblemente no más de 0,75 y en particular no más de 0,5 % en peso. Si no se trabaja de modo anhidro, existe el problema de que bajo las condiciones de reacción, el agua reaccione con los grupos isocianato libres y los grupos amino que se forman provoquen reacciones secundarias, por ejemplo una adición de Michael sobre grupos (met)acrilato o reaccione con otros grupos isocianato libres hasta biuretes difícilmente solubles.

15 Preferiblemente se ejecuta la reacción en presencia de por lo menos un ácido que contiene oxígeno como por ejemplo aire o mezclas de aire-nitrógeno o mezclas de oxígeno o un gas que contiene oxígeno con un gas inerte bajo las condiciones de reacción, que exhibe un contenido de oxígeno por debajo de 15, preferiblemente por debajo de 12, de modo particular preferiblemente por debajo de 10, de modo muy particular preferiblemente por debajo de 8 y en particular por debajo de 6 % en volumen.

20 En una forma preferida de realización, se añaden a la mezcla de reacción hasta 1000 ppm en peso de por lo menos un estabilizante de proceso. Son estabilizantes de proceso preferidos fenotiazina, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo así como quinonmetida.

25 En una forma preferida de realización, se ejecuta la reacción del compuesto (a) que tiene grupos isocianato o del producto de reacción de (a) y (b) con el compuesto (c), de modo que se usa el compuesto que tiene grupos isocianato en un exceso de grupos NCO, referido a los grupos reactivos frente al isocianato en (c) de por lo menos 20 % molar. Esto tiene como consecuencia que los compuestos (c) reaccionan de manera esencialmente completa. El exceso de grupos isocianato puede reaccionar a continuación con más compuesto (b) y/o compuesto (f), preferiblemente con compuesto (f).

30 La reacción puede ser ejecutada también en presencia de un solvente, por ejemplo acetona, iso-butilmetilcetona, tolueno, xileno, butilacetato, metoxipropilacetato o etoxietilacetato. Sin embargo, preferiblemente la reacción es ejecutada en ausencia de un solvente.

35 En una forma preferida de realización, se ejecuta la reacción de (a) con (b) y/o (c), preferiblemente (a) y (b) bajo condiciones de introducción de grupo alofanato. Bajo tales se entienden condiciones de reacción bajo las cuales se forman grupos alofanato al menos parcialmente, preferiblemente aquellas condiciones de reacción bajo las cuales de diferentes reacciones competitivas de los grupos isocianato, reaccionan más grupos isocianato hasta dar grupos alofanato que hasta dar otros productos de reacción.

40 En otra forma de realización se usan aquellos compuestos descritos en el documento WO 00/39183, p. 4, fila 3 a p. 10, fila 19, cuya divulgación es componente del presente documento. De modo particular, bajo estos se prefieren aquellos compuestos que exhiben como componente constituyente isocianato (ciclo)alifático, el cual exhibe por lo menos un grupo alofanato y por lo menos un hidroxialquil(met)acrilato, de modo muy particular preferiblemente los productos los 1 a 9 en la tabla 1 en la p. 24 del documento WO 00/39183. De modo muy particular se prefieren tales poliiisocianatos descritos anteriormente de la fórmula (I).

45 La presente descripción muestra además formulaciones de fotoiniciadores que pueden incorporarse, que consisten en

por lo menos un poliuretano A, que contiene como componentes constituyentes

(a) por lo menos un di- o poliiisocianato orgánico alifático, aromático o cicloalifático con una funcionalidad mayor a 2,

50 (b) por lo menos un compuesto con en cada caso por lo menos un grupo reactivo frente al isocianato y por lo menos un grupo insaturado que puede formar polímeros por radicales,

(c) por lo menos un fotoiniciador con por lo menos un grupo reactivo frente al isocianato,

(d) dado el caso por lo menos otro di- y/o poliisocianato, que es diferente al compuesto (a),

(e) dado el caso por lo menos un compuesto con por lo menos dos grupos reactivos frente al isocianato,

(f) dado el caso por lo menos un compuesto con exactamente un grupo reactivo frente al isocianato, opcionalmente por lo menos un compuesto (B) multifuncional que tiene la capacidad de formar polímeros

5 así como 0,5 a 4 % en peso de agua, referida a la cantidad de poliuretano (A).

El contenido de agua es preferiblemente de por lo menos 0,75 % en peso, de modo particular preferiblemente de por lo menos 1 % en peso, de modo muy particular preferiblemente de por lo menos 1,25 % en peso y en particular de por lo menos 1,5 % en peso, referido a la cantidad de poliuretano (A).

10 El contenido de agua es preferiblemente hasta 3,5 % en peso, de modo particular preferiblemente hasta 3 % en peso, referido a la cantidad de poliuretano (A).

Por regla general, estas formulaciones son estables al almacenamiento y no presentan separación de la mezcla.

15 Representa una ventaja de estas formulaciones que mediante la mezcla de las mencionadas cantidades de agua, puede reducirse la viscosidad del poliuretano (A). Por regla general, la viscosidad se mide según DIN EN ISO 3219 (rata de corte D, 100 s^{-1}) a 23°C no mayor a 400 Pas, de modo que la formulación es fluida. Preferiblemente la viscosidad es inferior a 300, de modo particular preferiblemente inferior a 250 Pas y de modo muy particular preferiblemente inferior a 200 Pas.

La formulación puede estar presente como solución o dispersión, preferiblemente como solución de agua en el poliuretano (A). Para la mezcla se incorpora la cantidad de agua, dado el caso en porciones, en el poliuretano (A), mediante aporte de energía. Sin embargo, también es posible añadir el poliuretano (A) al agua.

20 La mezcla puede ocurrir por ejemplo mediante agitación, mezclador estático o ultrasonido, preferiblemente mediante agitación.

Los poliuretanos (A) y las formulaciones de acuerdo con la invención de fotoiniciadores que pueden ser incorporados pueden ser usados preferiblemente en tintes, tintas para impresión y lacas para impresión de acuerdo con la invención.

25 Otro objetivo de la presente invención son tintes, tintas para impresión y lacas para impresión que contienen por lo menos un poliuretano A, que contiene como componentes constituyentes

(a) por lo menos un di- o poliisocianato orgánico alifático, aromático o cicloalifático con una funcionalidad mayor a con 2,

30 (b) por lo menos un compuesto con en cada caso por lo menos un grupo reactivo frente al isocianato y por lo menos un grupo insaturado que puede formar polímeros por radicales,

(c) por lo menos un fotoiniciador con por lo menos un grupo reactivo frente al isocianato,

(d) dado el caso por lo menos otro di- y/o poliisocianato, que es diferente al compuesto (a),

(e) dado el caso por lo menos un compuesto con por lo menos dos grupos reactivos frente al isocianato,

(f) dado el caso por lo menos un compuesto con exactamente un grupo reactivo frente al isocianato

35 así como adicionalmente al poliuretano (A)

0,5 a 4 % en peso de agua, referido a la cantidad de poliuretano (A),

opcionalmente por lo menos un pigmento,

por lo menos un compuesto (B) multifuncional con capacidad de polimerización,

opcionalmente por lo menos otro fotoiniciador, así como

40 opcionalmente aditivos típicos de las tintas para impresión.

Las lacas para impresión de acuerdo con la invención no contienen pigmento.

El por lo menos otro fotoiniciador está presente preferiblemente en tintas de impresión pigmentadas y en lacas para impresión.

Bajo el concepto "tinta para impresión" se entiende en este documento la denominación colectiva para preparaciones que contienen colorantes con diferente consistencia, que exclusivamente por medio de una forma de impresión se transfieren a un sustrato de impresión y allí se fijan como película de color (impresión) (definición CEPE).

5 El uso lingüístico en alemán que sigue al concepto "tinte" en este documento se usa exclusivamente para líquidos coloreados, para líquidos de chorro de tinta así como para tóner líquido para procedimiento de impresión electrofotográfica.

10 Los tintes, tintas para impresión y lacas para impresión de acuerdo con la invención pueden ser usados para imprimir en diferentes sustratos, preferiblemente poliamidas, polietileno, polipropileno, poliésteres, polietilentereftalato, poliestireno, papel, cartulina, cartón, papel recubierto con plástico, cartulina recubierta con plástico o cartón recubierto con plástico, aluminio y láminas plásticas recubiertas con aluminio, preferiblemente de polietileno, polipropileno y poliésteres así como papel y cartón.

Si el papel, cartulina o cartón están recubiertos con plástico, entonces el plástico es preferiblemente poliolefina, de modo particular preferiblemente polietileno o polipropileno.

15 Los sustratos así impresos son adecuados en particular como materiales de empaque para alimentos, cosméticos y medicamentos.

Los poliuretanos (A) de acuerdo con la invención pueden ser usados como único aglutinante o preferiblemente en combinación con por lo menos otro compuesto que puede formar polímeros por radicales.

20 Los grupos capaces de formar polímeros por radicales son por ejemplo preferiblemente grupos (met)acrilato y de modo particular preferiblemente grupos acrilato.

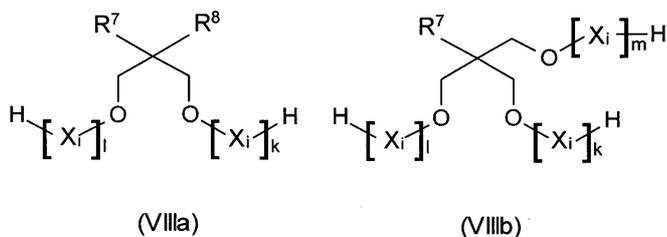
Los compuestos (B) capaces de formar polímeros por radicales son preferiblemente compuestos multi funcionales capaces de formar polímeros (compuesto con más de un doble enlace capaz de formar polímeros por radicales).

En este documento, ácido (met)acrílico representa ácido metacrílico y ácido acrílico, preferiblemente representa ácido acrílico.

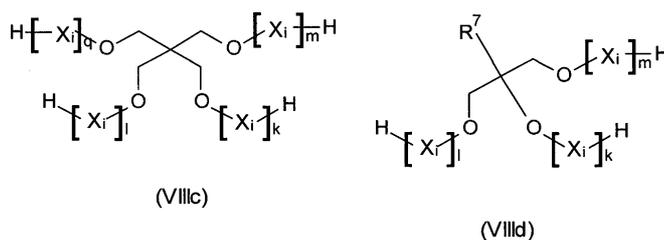
25 Los compuestos multi funcionales que son capaces de formar polímeros son preferiblemente (met)acrilatos multifuncionales que portan por lo menos 2, preferiblemente 2-10, de modo particular preferiblemente 3 - 6 y de modo muy particular preferiblemente grupos 3 - 4 (met)acrilato, preferiblemente grupos acrilato.

30 Son ejemplos de compuestos multifuncionales capaces de formar polímeros, etilenglicoldiacrilato, 1,2-propanodioldiacrilato, 1,3-propanodioldiacrilato, 1,4-butanodioldiacrilato, 1,3-butanodioldiacrilato, 1,5-pentanodioldiacrilato, 1,6-hexanodioldiacrilato, 1,8-octanodioldiacrilato, neopentilglicoldiacrilato, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanoldiacrilato, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodioldiacrilato, dipropilenglicoldiacrilato, tripropilenglicoldiacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, ditrimetilolpropanotetraacrilato, dipentaeritritolpenta- o -hexaacrilato, pentaeritritoltri- o -tetraacrilato, glicerindi- o - triacrilato, así como di- y poli acrilatos de alcoholes de azúcar, como por ejemplo sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomaltol, o de poliesterpolioles, polieteroles, poli-THF con una masa molar entre 162 y 2000, poli-1,3-propanodiol con una masa molar entre 134 y 1178, polietilenglicol con una masa molar entre 106 y 898, así como epoxi(met)acrilatos, poliéster(met)acrilatos, polieter(met)acrilatos, uretano-(met)acrilatos o policarbonato(met)acrilatos, que pueden estar modificados opcionalmente también con una o varias aminas.

Otros ejemplos son (met)acrilatos de compuestos de las fórmulas (VIIIa) a (VIIId),



40



en las que

R^7 y R^8 son independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo $C_1 - C_{18}$ dado el caso sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos,

- 5 k, l, m, q representa independientemente uno de otro en cada caso un número entero de 1 a 10, preferiblemente 1 a 5 y de modo particular preferiblemente 1 a 3 y

cada X_i para $i = 1$ a k , 1 a l , 1 a m y 1 a q independientemente uno de otro puede ser elegido de entre el grupo de $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ y $-CHPh-CH_2-O-$, preferiblemente del grupo de $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, y de modo particular preferiblemente $-CH_2-CH_2-O-$,

- 10

en las que Ph representa fenilo y Vin representa vinilo.

En esto alquilo $C_1 - C_{18}$ dado el caso sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos significa por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert.-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-
 15 etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hetadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, preferiblemente metilo, etilo o n-propilo, de modo muy particular preferiblemente metilo o etilo.

Al respecto, preferiblemente son (met)acrilatos de neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano o pentaeritritol etoxilados, propoxilados o etoxilados y propoxilados mixtos y en particular exclusivamente etoxilados, una a veinte veces y de modo particular preferiblemente tres a diez veces.

- 20 Son compuestos multifuncionales preferidos capaces de formar polímeros, 1,2-propanodioldiacrilato, 1,3-propanodioldiacrilato, dipropilenglicoldiacrilato, tripropilenglicoldiacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, ditrimetiloltetracrilato y dipentaeritrolhexaacrilato, poliesterpoliolacrilatos, polieterolacrilatos y triacrilato de trimetilolpropano alcoxilado de una a 20 veces, de modo particular preferiblemente etoxilado de una a 20 veces, glicerina propoxilada de una a 20 veces o pentaeritritol etoxilado y/o propoxilado de una a 20 veces.

- 25 En una forma preferida de realización, como compuestos multifuncionales que son capaces de formar polímeros, en lacas para impresión se usan epoxi(met)acrilatos.

Son compuestos multifuncionales muy particularmente preferidos capaces de formar polímeros trimetilolpropanotriacrilato y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado de una a 20 veces, triacrilato de glicerina propoxilada de una a 20 veces o tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado y/o propoxilado de una a 20 veces. Otros
 30 componentes pueden ser también polialcoholes esterificados total o parcialmente con ácido (met)acrílico.

Tales polialcoholes son por ejemplo polioles, polieteroles o poliesteroles o poli(acrilato)polioles por lo menos divalentes, con una funcionalidad OH promedio de por lo menos 2, preferiblemente por lo menos 3, de modo particular preferiblemente por lo menos 4 y de modo muy particular preferiblemente 4 a 20.

- 35 Los polieteroles pueden ser adicionalmente a los polioles alcoxilados también polietilenglicol con una masa molar entre 106 y 2000, polipropilenglicol con un peso molecular entre 134 y 2000, poli-THF con un peso molecular entre 162 y 2000 o poli-1,3-propanodiol con un peso molecular entre 134 y 400.

- 40 Los poliesterpolioles son conocidos por ejemplo a partir de Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, pp. 62 a 65. Preferiblemente se usan poliesterpolioles que son obtenidos por reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de ácidos policarboxílicos libres, para la fabricación de los poliesterpolioles pueden usarse también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos poli carboxílicos con alcoholes pequeños, o sus mezclas. Los ácidos poli carboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y dado el caso, por ejemplo estar sustituidos por átomos de halógenos y/o ser insaturados. Como ejemplos de ellos se mencionan:

Se usan ácido oxálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico, ácido o-ftálico, ácido iso-ftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido azelaico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o ácido tetrahidroftálico, ácido subérico, ácido azelaico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, anhídrido maleico, ácidos grasos diméricos, sus isómeros y productos de hidrogenación así como derivados que pueden transformarse en ésteres, como anhídridos y dialquil ésteres, por ejemplo C₁-C₄, preferiblemente metil-, etil- o n-butilésteres, de los mencionados ácidos. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de la fórmula general HOOC-(CH₂)_y-COOH, en la que y es un número entero de 1 a 20, preferiblemente es un número par de 2 a 20, de modo particular preferiblemente ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico y ácido dodecanodicarboxílico.

Como alcoholes polivalentes para la fabricación de los poliesteroles entran en consideración 1,2-propanodiol, etilenglicol, 2,2-dimetil-1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,4-dietiloctano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, polietilenglicol con una masa molar entre 106 y 2000, polipropilenglicol con un peso molar entre 134 y 2000, poli-THF con un peso molar entre 162 y 2000, poli-1,3-propanodiol con un peso molar entre 134 y 400, neopentilglicol, neopentilglicoléster del ácido hidroxipiválico, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloletano, neopentilglicol, pentaeritritol, glicerina, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomaltol, que dado el caso pueden tener grupo alcoxilo como se describió anteriormente.

Se prefieren alcoholes de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, en la que x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20. Se prefieren etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además, se prefiere neopentilglicol.

Son adecuados también poliesterdioles a base de lactona, en los que se trata de homopolimerizados o polimerizados mixtos de lactonas, preferiblemente productos de adición de lactonas que exhiben grupos hidroxilo terminales, sobre moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Como lactonas entran en consideración preferiblemente aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general HO-(CH₂)_z-COOH, en la que z es un número de 1 a 20 y un átomo de H de una unidad de metileno también puede estar sustituido por un radical alquilo C₁ a C₄. Son ejemplos α-caprolactona, β-propiolactona, gama-butirolactona y/o metil-ε-caprolactona, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 6-hidroxi-2-naftalénico o pivalolactona así como sus mezclas. Son por ejemplo compuestos iniciadores adecuados los alcoholes divalentes de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componentes constituyentes para los poliesterpolioles. Se prefieren particularmente los correspondientes polimerizados de ε-caprolactona. También pueden usarse poliesterdioles o polieterdioles pequeños, como iniciadores para la fabricación de los polimerizados de lactona. En lugar de los polimerizados de lactonas pueden usarse también los correspondientes policondensados químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

Además entran en consideración también policarbonato-dioles, como se pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes constituyentes para los poliesterpolioles.

Además, el compuesto multifuncional que tiene capacidad de formar polímeros puede ser uretano(met)acrilato, epoxi(met)acrilato o carbonato(met)acrilatos.

Por ejemplo los uretano(met)acrilatos son obtenibles mediante reacción de poliisocianatos con hidroxialquil(met)acrilatos y dado el caso agentes de alargamiento de cadena como dioles, polioles, diaminas, poliaminas o ditioles o politioles. Los uretano(met)acrilatos dispersables en agua sin adición de emulsificantes contienen adicionalmente grupos hidrofílicos iónicos y/o no iónicos, que son incorporados en el uretano por ejemplo mediante componentes constituyentes como ácidos hidroxicarboxílicos.

Tales uretano(met)acrilatos contienen como componentes constituyentes esencialmente:

(1) por lo menos un di o poliisocianato orgánico alifático, aromático o cicloalifático,

(2) por lo menos un compuesto con por lo menos un grupo reactivo frente al isocianato y por lo menos un grupo insaturado que puede formar polímeros por radicales y

(3) dado el caso por lo menos un compuesto con por lo menos dos grupos reactivos frente al isocianato.

Los componentes (1), (2) y (3) pueden ser iguales a los descritos anteriormente como componentes (a), (b) y (e) constituyentes para los poliuretanos de acuerdo con la invención.

Preferiblemente, los uretano(met)acrilatos tienen un promedio aritmético de peso molar M_n de 500 a 20 000, en particular de 500 a 10 000 de modo particular preferiblemente 600 a 3000 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano y poliestireno como estándar).

5 Los uretano(met)acrilatos tiene preferiblemente un contenido de 1 a 5, de modo particular preferiblemente de 2 a 4 moles de grupos (met)acrilato por 1000 g de uretano(met)acrilato.

Los epóxido(met)acrilatos son obtenibles mediante reacción de epóxidos con ácido (met)acrílico. Como epóxidos entran en consideración por ejemplo olefinas, glicidiléteres aromáticos o glicidiléteres alifáticos con grupo epóxido, preferiblemente aquellos de glicidiléteres aromáticos o alifáticos.

10 Las olefinas con grupo epóxido pueden ser por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de iso-butileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2-buteno, viniloxirano, óxido de estireno o epiclorhidrina, se prefieren óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de iso-butileno, viniloxirano, óxido de estireno o epiclorhidrina, de modo particular preferiblemente óxido de etileno, óxido de propileno o epiclorhidrina y de modo muy particular preferiblemente óxido de etileno y epiclorhidrina.

15 Son por ejemplo glicidiléteres aromáticos Bisfenol-A-diglicidiléter, Bisfenol-F-diglicidiléter, Bisfenol-B-diglicidiléter, Bisfenol-S-diglicidiléter, hidroquinonadiglicidiléter, productos de introducción de grupo alquilo en fenol/diciclopentadieno, por ejemplo 2,5-bis[(2,3-epoxipropoxi)fenil]octahidro-4,7-metano-5H-indeno (número CAS [13446-85-0]), isómeros de tris[4-(2,3-epoxipropoxi)fenil]metano número CAS [66072-39-7]), epoxi Novolake a base de fenol (número CAS [9003-35-4]) y epoxi Novolake a base de cresol (número CAS [37382-79-9]).

20 Son por ejemplo glicidiléteres alifáticos 1,4-butanodioldiglicidiléter, 1,6-hexanodioldiglicidiléter, trimetilolpropanotriglicidiléter, pentaeritritoltetraglicidiléter, 1,1,2,2-tetrakis[4-(2,3-epoxipropoxi)fenil]etano (número CAS [27043-37-4]), diglicidiléter de polipropilenglicol (α,ω -bis(2,3-epoxipropoxi)poli(oxipropileno) (número CAS [16096-30-3]) y de Bisfenol A (2,2-bis[4-(2,3-epoxipropoxi)ciclohexil]propano hidrogenado, número CAS [13410-58-7]).

25 Los epoxido(met)acrilatos tienen preferiblemente un promedio aritmético de peso molar M_n de 200 a 20000, de modo particular preferiblemente de 200 a 10000 g/mol y de modo muy particular preferiblemente de 250 a 3000 g/mol; el contenido de grupos (met)acrilato es preferiblemente 1 a 5, de modo particular preferiblemente 2 a 4 por 1000 g de epóxido(met)acrilato (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar y tetrahidrofurano como agente de elución).

30 Los carbonato(met)acrilatos contienen en promedio preferiblemente 1 a 5, en particular 2 a 4, de modo particular preferiblemente 2 a 3 grupos (met)acrilato y de modo muy particular preferiblemente 2 grupos (met)acrilato.

El promedio aritmético de peso molecular M_n de los carbonato(met)acrilatos es preferiblemente inferior a 3000 g/mol, de modo particular preferiblemente inferior a 1500 g/mol, de modo particular preferiblemente inferior a 800 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación por gel con poliestireno como estándar, solvente tetrahidrofurano).

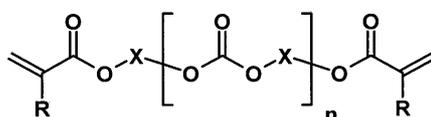
35 Los carbonato(met)acrilatos son obtenibles de manera sencilla mediante transesterificación de ésteres de ácido carbónico con alcoholes polivalentes, preferiblemente divalentes (dioles, por ejemplo hexanodiol) y subsiguiente esterificación de los grupos OH libres con ácido (met)acrílico o también transesterificación con ésteres de ácido (met)acrílico, como se describe por ejemplo en el documento EP-A 92 269. También son obtenibles mediante reacción de fosgeno, derivados de urea con alcoholes polivalentes, por ejemplo divalentes.

40 Son imaginables también (met)acrilatos de policarbonatopolioles, como el producto de reacción de uno de los di o polioles mencionados y un éster de ácido carbónico así como un (met)acrilato que tiene grupos hidroxilo.

Son por ejemplo ésteres de ácido carbónico adecuados dimetil-, -dietil- o -dibutiléster de ácido etilen-, 1,2- o 1,3-propilencarbonato, carbónico.

45 (Met)acrilatos que tienen grupos hidroxilo adecuados son por ejemplo 2-hidroxietil-(met)acrilato, 2- o 3-hidroxipropil(met)acrilato, 1,4-butanodiolmono(met)acrilato, neopentilglicolmono(met)acrilato, glicerínmono- y di(met)acrilato, trimetilolpropanomono- y di(met)acrilato así como pentaeritritolmono-, -di- y -tri(met)acrilato.

Son carbonato(met)acrilatos particularmente preferidos aquellos de la fórmula:



en la que R representa H o CH₃, X representa un grupo alquileo C₂-C₁₈ y n representa un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1 a 3.

R representa preferiblemente H y X representa preferiblemente alquileo C₂ a C₁₀, por ejemplo 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno o 1,6-hexileno, de modo particular preferiblemente alquileo C₄ a C₈. De modo muy particular preferiblemente X representa alquileo C₆.

Preferiblemente, los carbonato(met)acrilatos son carbonato(met)acrilatos alifáticos.

Entre los compuestos multifuncionales capaces de formar polímeros, se prefieren particularmente los uretano(met)-acrilatos.

Puede tener sentido añadir a los tintes, tintas para impresión y lacas para impresión de acuerdo con la invención, adicionalmente al poliuretano (A), adicionalmente fotoiniciador, preferiblemente fotoiniciador, el cual exhibe un máximo de absorción diferente al del componente (c).

Los fotoiniciadores puede ser por ejemplo fotoiniciadores conocidos por los expertos, por ejemplo aquellos, mencionados en "Advances in polymer Science", volumen 14, Springer Berlin 1974 o en K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, volumen 3; fotoinitiators for Free Radical and Cationic polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, Londres.

Entran en consideración por ejemplo óxidos de mono- o bisacilfosfina, como se describen por ejemplo en los documentos EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 18 720, EP-A 495 751 o EP-A 615 980, por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Lucirin® TPO de la compañía BASF SE), etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato (Lucirin® TPO L de la compañía BASF SE), óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (Irgacure® 819 de la compañía BASF SE), benzofenonas, hidroxiacetofenonas, ácido fenilgloxílico y sus derivados o mezclas de estos fotoiniciadores. como ejemplos se mencionan benzofenona, acetofenona, acetonaftoquinona, metiletilcetona, valerofenona, hexanofenona, α -fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, 4-morfolinodesoxibenzoina, p-diacetilbenceno, 4-aminobenzofenona, 4'-metoxiacetofenona, β -metilantroquinona, tert-butilantroquinona, ésteres de ácido antraquinonacarboxílico, benzaldehído, α -tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 10-tioxantona, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3,4-triacetilbenceno, tioxanten-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-di-isopropiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona, benzoina, benzoin-iso-butiléter, cloroxantenona, benzoin-tetrahidropiranioléter, benzoin-metiléter, benzoin-etiléter, benzoin-butiléter, benzoin-iso-propiléter, 7-H-benzoin-metiléter, benz[de]antracen-7-ona, 1-naftaldehído, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, cetona de Michlers, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiacetofenona, acetofenonadimetilcetal, o-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-1-[4-[[4-(2-hidroxi-2-metilpropanoil)fenil]metil]fenil]-2-metil-propan-1-on, 2-benzil-2-dimetilamino-4'-morfolinobutirofenona, 2-(dimetilamino)-1-(4-morfolinofenil)-2-(p-tolilmetil)butan-1-ona, 2-metil-1-(4-metiltiofenil)-2-morfolinopropan-1-ona, trifenilfosfina, tri-otolilfosfina, benz[a]antracen-7,12-diona, 2,2-dietoxiacetofenona, bencilcetales, como bencildimetilcetal, antraquinonas como 2-metilantroquinona, 2-etilantroquinona, 2-tert-butil-antraquinona, 1-cloroantraquinona, 2-amilantroquinon y 2,3-butandiona.

Así mismo, son imaginables como fotoiniciadores los fotoiniciadores poliméricos, como por ejemplo los diésteres de carboximetoxibenzofenona con politetrametilenglicoles de diferente peso molar, preferiblemente 200 a 250 g/mol (CAS 515136-48-8), así como CAS 1246194-73-9, CAS 813452-37-8, CAS 71512-90-8, CAS 886463-10-1 u otros derivados poliméricos de benzofenona, como están disponibles en el mercado por ejemplo bajo el nombre comercial Omnipol® BP de la compañía IGM Resins B.V., Waalwijk, Holanda o Genopol® BP1 de la compañía Rahn AG, Suiza. Son imaginables además tioxantonas poliméricas, por ejemplo los diésteres de carboximetoxitioxantonas con politetrametilenglicoles de diferentes pesos molares, como están disponibles por ejemplo en el mercado bajo el nombre comercial Omnipol® TX de la compañía IGM Resins B.V., Waalwijk, Holanda. Además, son imaginables también α -aminocetonas poliméricas, por ejemplo los diésteres de carboxietoxitioxantonas con polietilenglicoles de diferentes pesos molares, como están disponibles en el mercado por ejemplo bajo el nombre comercial Omnipol® 910 u Omnipol® 9210 de la compañía IGM Resins B.V., Waalwijk, Holanda.

En una forma preferida de realización, se usan como fotoiniciadores compuestos de silsesquioxano con por lo menos un grupo con efecto iniciador, como se describe en el documento WO 2010/063612 A1, allí de modo particular la página 2, fila 21 a página 43, fila 9, el cual es con ello constituyente de referencia de la presente divulgación, preferiblemente de página 2, fila 21 a página 30, fila 5 así como los compuestos descritos en los ejemplos del documento WO 2010/063612 A1.

Son adecuados también fotoiniciadores que no dan color amarillo o dan poco color amarillo del tipo éster del ácido

fenilgloxálico, como compuestos de silsesquioxano descritos en los documentos DEA 198 26 712, DE-A 199 13 353 o WO 98/33761.

5 Preferiblemente entre estos fotoiniciadores están óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato, óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, 2-bencil-2-dimetilamino-4'-morfolinobutirofenona, 2-(dimetilamino)-1-(4-morfolinofenil)-2-(p-tolilmetil)butano-1-ona, 2-hidroxi-1-[4-[[4-(2-hidroxi-2-metil-propanoil)fenil]metil]fenil]-2-metil-propano-1-ona así como los derivados poliméricos de tioxantona y benzofenona descritos anteriormente así como los descritos en el documento WO 2010/063612 A1.

10 Como otros aditivos típicos en los colores para impresión pueden usarse por ejemplo agentes dispersantes, ceras, estabilizantes, sustancias que dan sensibilidad, agentes de relleno, antiespumantes, colorantes, agentes anti estáticos, espesantes, agentes con actividad superficial como modificador de flujo, ayudas de deslizamiento o promotores de adherencia.

Los materiales adecuados de relleno comprenden silicatos, por ejemplo silicatos obtenibles por hidrólisis de tetracloruro de silicio como Aerosil® de la compañía Degussa, tierra de sílice, talco, silicato de aluminio, silicato de magnesio, carbonato de calcio, etc.

15 A continuación se mencionan ejemplos de pigmentos particularmente bien adecuados.

Pigmentos orgánicos:

- Monoazopigmentos: C.I. Pigmento marrón 25; C.I. Pigmento naranja 5, 13, 36 y 67; C.I. Pigmento rojo 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 y 251; C.I. Pigmento amarillo 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 y 183;
- 20 - Disazopigmentos: C.I. Pigmento naranja 16, 34 y 44; C.I. Pigmento rojo 144, 166, 214 y 242; C.I. Pigmento amarillo 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 y 188;
- pigmentos de antantrona: C.I. Pigmento rojo 168 (C.I. naranja de tina3);
- pigmentos de antraquinona: C.I. Pigmento amarillo 147 y 177; C.I. Pigmento violeta 31;
- pigmentos de antraquinona: C.I. Pigmento amarillo 147 y 177; C.I. Pigmento violeta 31;
- 25 - pigmentos de antrapirimidina: C.I. Pigmento amarillo 108 (C.I. amarillo de tina 20);
- pigmentos de quinacridona: C.I. Pigmento rojo 122, 202 y 206; C.I. Pigmento violeta 19;
- pigmentos de quinofalona: C.I. Pigmento amarillo 138;
- pigmentos de dioxazina: C.I. Pigmento violeta 23 y 37;
- pigmentos de flavantrona: C.I. Pigmento amarillo 24 (C.I. amarillo de tina 1);
- 30 - pigmentos de indantrona: C.I. Pigmento azul 60 (C.I. Azul de tina 4) y 64 (C.I. Azul de tina 6);
- pigmentos de isoindolina: C.I. Pigmento naranja 69; C.I. Pigmento rojo 260; C.I. Pigmento amarillo 139 y 185;
- pigmentos de isoindolinona: C.I. Pigmento naranja 61; C.I. Pigmento rojo 257 y 260; C.I. Pigmento amarillo 109, 110, 173 y 185;
- pigmentos de isoviolantrona: C.I. Pigmento violeta 31 (C.I. Violeta de tina 1);
- 35 - pigmentos de complejo metálico: C.I. Pigmento amarillo 117, 150 y 153; C.I. Pigmento verde 8;
- pigmentos de perinona: C.I. Pigmento naranja 43 (C.I. naranja de tina7); C.I. Pigmento rojo 194 (C.I. rojo de tina 15);
- pigmentos de perileno: C.I. Pigmento negro 31 y 32; C.I. Pigmento rojo 123, 149, 178, 179 (C.I. rojo de tina 23), 190 (C.I. rojo de tina 29) y 224; C.I. Pigmento violeta 29;
- 40 - pigmentos de ftalocianina: C.I. Pigmento azul 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 y 16; C.I. Pigmento verde 7 y 36;
- pigmentos de pirantrona: C.I. Pigmento naranja 51; C.I. Pigmento rojo 216 (C.I. naranja de tina 4);
- pigmentos de tioíndigo: C.I. Pigmento rojo 88 y 181 (C.I. rojo de tina 1); C.I. Pigmento violeta 38 (C.I. Violeta de tina 3);

- pigmentos de triarilcarbonio: C.I. Pigmento azul 1, 61 y 62; C.I. Pigmento verde 1; C.I. Pigmento rojo 81, 81:1 y 169; C.I. Pigmento violeta 1, 2, 3 y 27; C.I. Pigmento negro 1 (negro o anilina); C.I. Pigmento amarillo 101 (amarillo aldazina);

C.I. Pigmento marrón 22.

5 Pigmentos inorgánicos:

- Pigmentos Blancos: dióxido de titanio (C.I. Pigmento blanco 6), blanco de zinc, óxido de zinc, sulfato de bario, sulfuro de zinc, blanco de barita de zinc; blanco de plomo; carbonato de calcio;

- pigmentos negros: negro de óxido de hierro (C.I. Pigmento negro 11), negro de manganeso-hierro, negro de espinela (C.I. Pigmento negro 27); hollín (C.I. Pigmento negro 7);

10 - pigmentos coloreados: óxido de cromo, verde de hidrato de óxido de cromo; verde cromo (C.I. Pigmento verde 48); verde cobalto (C.I. Pigmento verde 50); verde ultramarina; azul de cobalto (C.I. Pigmento azul 28 y 36); azul ultramarina; azul de hierro (C.I. Pigmento azul 27); azul de manganeso; violeta de ultramarina; violeta de cobalto y manganeso; rojo de óxido de hierro (C.I. Pigmento rojo 101); sulfoseleniuro de cadmio (C.I. Pigmento rojo 108); rojo molibdato (C.I. Pigmento rojo 104); rojo ultramarina; marrón óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corindón (C.I. Pigmento marrón 24, 29 y 31), naranja cromo; amarillo óxido de hierro (C.I. Pigmento amarillo 42); amarillo de níquel titanio (C.I. Pigmento amarillo 53; C.I. Pigmento amarillo 157 y 164); amarillo de cromo titanio; sulfuro de cadmio y sulfuro de cadmio zinc (C.I. Pigmento amarillo 37 y 35); amarillo cromo (C.I. Pigmento amarillo 34), amarillo zinc, cromato de tierras alcalinas; amarillo de Nápoles; vanadato de bismuto (C.I. Pigmento amarillo 184);

20 - pigmentos de interferencia: pigmentos con efecto metálico a base de plaquetas metálicas recubiertas; pigmentos de brillo perlino a base de plaquetas de mica recubiertas de óxido metálico; pigmentos de cristal líquido.

Al respecto, como pigmentos (B) preferidos se mencionan monoazopigmentos (en particular pigmentos BONS lacados, pigmentos de AS naftol), disazopigmentos (en particular pigmentos amarillos de diarilo, pigmentos de bisacetácido acético acetanilida, pigmentos de disazopirazolona), pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de perinona, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de triarilcarbonio (pigmentos de azul alcalino, rodamina lacada, sales de colorantes con aniones complejos), pigmentos de isoindolina, pigmentos blancos y negro de carbón.

25 En detalle, son ejemplos de pigmentos particularmente preferidos: hollín, dióxido de titanio, C.I. Pigmento amarillo 138, C.I. Pigmento rojo 122 y 146, C.I. Pigmento violeta 19, C.I. Pigmento azul 15:3 y 15:4, C.I. Pigmento negro 7, C.I. Pigmento naranja 5, 38 y 43 y C.I. Pigmento verde 7.

Los estabilizantes adecuados comprenden sustancias que típicamente absorben UV como oxanilida, triazinas y benzotriazol (este último obtenible como marca Tinuvin® de la compañía BASF) y benzofenonas. Estos pueden ser usados solos o conjuntamente con captosres adecuados de radicales, por ejemplo aminas con impedimento estérico como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-tert.-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)sebacinato, o quinonmetida (como Irgastab® UV 22). Los estabilizantes son usados comúnmente en cantidades de 0,1 a 0,5 % en peso del componente de principio activo, referidas a la preparación.

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para la impresión de sustratos planos o tridimensionales, preferiblemente planos, según cualquier método de impresión usando por lo menos un colorante para impresión de acuerdo con la invención. En una variante preferida del procedimiento de impresión de acuerdo con la invención, se imprime por lo menos un colorante para impresión de acuerdo con la invención sobre un sustrato y a continuación se trata con radiación actínica, por ejemplo radiación UV y/o radiación de electrones, preferiblemente radiación UV.

Los procedimientos para impresión en los cuales se usan colorantes para impresión de acuerdo con la invención pueden ser preferiblemente impresión offset, impresión en relieve, flexografía, huecograbado, serigrafía e impresión por chorro de tintas, de modo particular se prefieren flexografía e impresión offset.

Para los mencionados procedimientos mecánicos de impresión como presión offset, impresión en relieve, flexografía o huecograbado, se transfiere el colorante para impresión al sustrato de impresión, mediante contacto de una placa para impresión o forma para impresión dotada con colorantes para impresión, con el sustrato de impresión. Los colorantes para impresión curables por UV para estas aplicaciones comprenden comúnmente diluyentes de reactivos, aglutinantes, colorantes, iniciadores así como dado el caso diferentes aditivos. Los aglutinantes sirven para la formación de la película de color y el anclaje de los componentes, como por ejemplo pigmentos o materiales de relleno a la película de color. Dependiendo de la consistencia, los colorantes para impresión para estas aplicaciones contienen comúnmente entre 10 y 60 % en peso de aglutinante. Los diluyentes

de reactivos sirven para el ajuste de la viscosidad de procesamiento.

Las lacas para impresión son transferidas bien sea como capas base al sustrato de impresión (denominadas "capas base") o después del procedimiento de impresión como cobertura sobre el sustrato de impresión impreso. Comúnmente, las lacas para impresión son usadas para la protección de la imagen impresa, para el mejoramiento de la adherencia del colorante de impresión al sustrato o para propósitos estéticos. Comúnmente, la transferencia ocurre en la línea o fuera de la línea, por medio de un mecanismo de lacado en la máquina de impresión.

Las lacas para impresión no contienen colorantes, pero excepto por esto en general están compuestas de modo similar a los colorantes para impresión, y se distinguen por la ausencia de colorante.

Los colorantes para impresión para procedimientos mecánicos de impresión comprenden los denominados colorantes pastosos para impresión con mayor viscosidad para la impresión en offset y relieve, así como los denominados colorantes líquidos para impresión con viscosidad comparativamente baja para la flexografía y huecograbado.

Los tintes de acuerdo con la invención pueden ser usados por ejemplo como líquidos para chorro de tinta así como para tóner líquido en procedimientos electrofotográficos de impresión.

Dado el caso, cuando se transfieren una sobre otra varias capas de impresión de los colorantes de impresión, después de cada procedimiento de impresión puede ocurrir un secado y/o curado por radiación.

El curado por radiación ocurre con luz rica en energía, por ejemplo luz UV o rayos de electrones. El curado por radiación puede ocurrir también a elevadas temperaturas.

Como fuentes de radiación para el curado por radiación son adecuados por ejemplo emisores de radiación de baja presión, de presión media o presión alta de mercurio así como lámparas fluorescentes, fuentes de radiación de impulso, fuentes de radiación de halogenuro metálico, dispositivos de flash de electrones, mediante los cuales es posible un curado por radiación sin fotoiniciador, o fuente de radiación excimer así como LEDs UV. El curado por radiación ocurre mediante acción de radiación rica en energía, por consiguiente radiación UV o luz del día, preferiblemente luz en el intervalo de longitud de onda de $\lambda=200$ a 700 nm, de modo particular preferiblemente de $\lambda=200$ a 500 nm y de modo muy particular preferiblemente $\lambda=250$ a 420 nm, o mediante irradiación con electrones ricos en energía (radiación con electrones; 60 a 300 keV). Como fuentes de radiación sirven por ejemplo lámparas de vapor de mercurio de alta presión, láser, lámparas pulsantes (luz de flash), lámparas halógenas, LEDs de UV o fuentes de radiación excimer. La dosis de radiación comúnmente suficiente para el entrecruzamiento en el curado UV está en el intervalo de 30 a 3000 mJ/cm².

Evidentemente son utilizables también varias fuentes de radiación para el curado, por ejemplo dos a cuatro.

Estas pueden irradiar también en cada caso en diferentes intervalos de longitud de onda.

La radiación puede ser ejecutada dado el caso también con exclusión de oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte. Como gases inertes son adecuados por ejemplo nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión.

Representa una ventaja de los poliuretanos (A) y del procedimiento de acuerdo con la invención, que con éstos se fabrican tintes, tintas para impresión y lacas para impresión cuyo contenido de componentes que pueden ser extraídos y/o migrar, se reduce. Puesto que en los poliuretanos de acuerdo con la invención está incorporado el fotoiniciador, adicionalmente se fijan en el recubrimiento también los productos de degradación de los fotoiniciadores, de modo que por regla general tienen poca capacidad de migración o no la tienen. Esto tiene como consecuencia que con los poliuretanos de acuerdo con la invención, se encuentra una baja fracción o no se encuentra de productos de degradación de fotoiniciadores con capacidad de migración, por ejemplo mediante extracción de los recubrimientos obtenidos, cuando se comparan estos con recubrimientos en los cuales es necesaria la adición de fotoiniciadores de bajo peso molecular, es decir que no pueden ser incorporados. Renunciando al estaño como catalizador en la fabricación de los poliuretanos (A), se evitan metales que tienen objeciones toxicológicas. Además, la viscosidad de las formulaciones, tintes, colorantes para impresión y lacas para impresión de acuerdo con la invención es por regla general relativamente baja, puesto que los poliuretanos exhiben preferiblemente grupos alofanato. Además, mediante la cantidad de agua puede producirse una formulación de baja viscosidad, lo cual facilita la capacidad de incorporarse de los poliuretanos (A) en tintes, lacas para impresión y colorantes para impresión.

Los datos de ppm y porcentaje usados en este documento se refieren, en caso de que no se indique de otro modo, a porcentaje y ppm en peso.

Los siguientes ejemplos deberían ilustrar la invención, aunque no limitarse por estos ejemplos.

Ejemplos

Laromer® LR 8863 de la compañía BASF SE, Ludwigshafen, es un triacrilato común en el mercado, de trimetilolpropano etoxilado en promedio estadístico 3,5 veces.

5 Laromer® 9000 de la compañía BASF SE, Ludwigshafen, es un poliisocianato común en el mercado, que tiene grupos alofanato de la fórmula (I) anterior, que están unidos a los grupos acrilato mediante grupos alofanato. El contenido de NCO es de 14,5 a 15,5 % en peso.

Irgacure® 2959 de la compañía BASF SE, Ludwigshafen, es un fotoiniciador común en el mercado del tipo α -hidroxicetona (1-[4-(2-hidroxi-etoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propano-1-ona).

10 Irgastab® UV22 de la compañía BASF SE, Ludwigshafen, es un estabilizante común en el mercado de quinonmetida, disuelto en un acrilato de glicerina propoxilada.

Ejemplo 1:

15 Se colocaron previamente en un matraz de reacción 86 partes de un polieteracrilato (Laromer® LR 8863), 120 partes de un isocianatoacrilato (Laromer® LR9000), 79 partes de un fotoiniciador (Irgacure® 2959), 0,1 parte de Borchi® Kat 24 (carboxilato de bismuto) y 0,9 partes de otro estabilizante (Irgastab® UV22) y se calentó a 80 °C. Después se dejó reaccionar a 80-85 °C por el tiempo necesario para que el valor NCO bajara a < 0,8%, se añadió la cantidad de etanol equivalente calculada sobre NCO, y se dejó reaccionar adicionalmente hasta que el valor NCO descendió a 0. Después se dejó enfriar, se añadió 3% de agua y se completó.

Ejemplo 1 a:

20 Se colocaron previamente en un matraz de reacción 86 partes de un polieteracrilato (Laromer® LR 8863), 100 partes de un isocianatoacrilato (Laromer® LR9000), 79 partes de un fotoiniciador (Irgacure® 2959), 0,1 parte de Borchi® Kat 24 (carboxilato de bismuto) y 0,9 partes de otro estabilizante (Irgastab® UV22) y se calentó a 80 °C. Después se dejó reaccionar a 80-85 °C por el tiempo necesario para que el valor NCO bajara a < 0,8%, se añadió la cantidad de etanol equivalente calculada sobre NCO, y se dejó reaccionar adicionalmente hasta que el valor NCO descendió a 0. Después se dejó enfriar, se añadió 3% de agua y se completó. El espectro GPC muestra que aún está presente aproximadamente 6% de Irgacure® 2959 que no reaccionó.

Ejemplo de comparación 1:

30 Se colocaron previamente en un matraz de reacción 86 partes de un polieteracrilato (Laromer® LR 8863), 120 partes de un isocianatoacrilato (Laromer® LR9000), y 79 partes de un fotoiniciador (Irgacure® 2959) y se calentó a 80 °C. Después se dejó reaccionar adicionalmente a 80-85°C para llevar el valor NCO a < 0,8%. Después de aproximadamente 20 horas, el fotoiniciador no había reaccionado completamente. Sin embargo, antes de que el valor alcanzara < 0,8% (aproximadamente 12 h), ocurrió entrecruzamiento.

El ejemplo de comparación 1 muestra que es necesario hacer reaccionar los grupos NCO libres con un componente (f).

Ejemplo de comparación 2:

35 Se colocaron previamente en un matraz de reacción 86 partes de un polieteracrilato (Laromer® LR 8863), 120 partes de un isocianatoacrilato (Laromer® LR9000), 79 partes de un fotoiniciador (Irgacure® 2959) y 0,9 partes de otro estabilizante (Irgastab® UV22) y se calentó a 80 °C. Después se dejó reaccionar a 80-85 °C por el tiempo necesario para que el valor NCO bajara a < 0,8%, se añadió la cantidad de etanol equivalente calculada sobre NCO, y se dejó reaccionar adicionalmente hasta que el valor NCO descendió a 0. Después se dejó enfriar y se añadió 5% de agua. La mezcla de reacción era turbia.

El ejemplo de comparación 2 muestra que por adición de demasiada agua, las formulaciones de acuerdo con la invención se tornan turbias.

Ejemplo 2:

45 Se colocaron previamente en un matraz de reacción 86 partes de un polieteracrilato (Laromer® LR 8863), 120 partes de un isocianatoacrilato (Laromer® LR9000), 79 partes de un fotoiniciador (Irgacure® 2959) 50 ppm de Borchi® Kat 24 (carboxilato de bismuto) y 0,015 partes de otro estabilizante (Irgastab® UV22) y se calentó a 80 °C. Después se dejó reaccionar a 80-85 °C por el tiempo necesario para que el valor NCO bajara a < 0,8%, se añadió la cantidad de etanol equivalente calculada sobre NCO, y se dejó reaccionar adicionalmente hasta que el valor NCO descendió a 0. El cromatograma GPC mostró una transformación completa del fotoiniciador. Después se añadió otra parte del estabilizante UV22, se dejó enfriar, se añadió 2% de agua y se completó.

50

Ejemplo 3:

Se colocaron previamente en un matraz de reacción 86 partes de un polieteracrilato (Laromer® LR 8863), 120 partes de un isocianatoacrilato (Laromer® LR9000), 79 partes de un fotoiniciador (Irgacure® 2959) 50 ppm de Borchi® Kat22 (carboxilato de zinc) y 0,015 partes de otro estabilizante (Irgastab® UV22) y se calentó a 80 °C. Después se dejó reaccionar a 80-85 °C por el tiempo necesario para que el valor NCO bajara a < 0,8%, se añadió la cantidad de etanol equivalente calculada sobre NCO, y se dejó reaccionar adicionalmente hasta que el valor NCO descendió a 0. El cromatograma GPC mostró una transformación completa del fotoiniciador. Se añadieron entonces 1,5 partes adicionales de estabilizante UV22, se dejó enfriar, se agregó 2% de agua y se completó.

Ejemplo 4:

Se colocaron previamente en un matraz de reacción 86 partes de un polieteracrilato (Laromer® LR 8863), 120 partes de un isocianatoacrilato (Laromer® LR9000), 79 partes de un fotoiniciador (Irgacure® 2959), 50 ppm de tetrabutil orto titanato y 0,015 partes de otro estabilizante (Irgastab® UV22) y se calentó a 80 °C. Después se dejó reaccionar a 80-85 °C por el tiempo necesario para que el valor NCO bajara a < 0,8%, se añadió la cantidad de etanol equivalente calculada sobre NCO, y se dejó reaccionar adicionalmente hasta que el valor NCO descendió a 0. El cromatograma GPC mostró una completa transformación del fotoiniciador. Después se añadieron otras 1,5 partes del estabilizante UV22, se dejó enfriar, se agregó 2% de agua y se completó.

Ejemplo 5:

Se colocaron previamente en un matraz de reacción 86 partes de un polieteracrilato (Laromer® LR 8863), 120 partes de un isocianatoacrilato (Laromer® LR9000), 79 partes de un fotoiniciador (Irgacure® 2959), 50 ppm de Borchi® Kat 315 carboxilato de bismuto) y 0,015 partes de otro estabilizante (Irgastab® UV22) y se calentó a 80 °C. Después se dejó reaccionar a 80-85 °C por el tiempo necesario para que el valor NCO bajara a < 0,8%, se añadió la cantidad de etanol equivalente calculada sobre NCO, y se dejó reaccionar adicionalmente hasta que el valor NCO descendió a 0. El cromatograma GPC mostró una transformación completa del fotoiniciador. Después se añadieron 1,5 partes adicionales de estabilizante UV22, se dejó enfriar, se agregó 2% de agua y se completó.

Ejemplo 6:

Se colocaron previamente en un matraz de reacción 86 partes de un polieteracrilato (Laromer® LR 8863), 120 partes de un isocianatoacrilato (Laromer® LR9000), 79 partes de un fotoiniciador (Irgacure® 2959), 50 ppm de Borchi® Kat 315 carboxilato de bismuto) y 0,015 partes de otro estabilizante (Irgastab® UV22) y se calentó a 80 °C. Después se dejó reaccionar a 80-85 °C por el tiempo necesario para que el valor NCO bajara a < 0,8%, se añadió la cantidad Lutensol TO3 (etoxilato de alcohol C13, BASF SE) equivalente calculada sobre NCO, y se dejó reaccionar adicionalmente hasta que el valor NCO descendió a 0. El cromatograma GPC mostró una transformación completa del fotoiniciador. Después se añadieron otras 1,5 partes del estabilizante UV22, se dejó enfriar, se agregó 2% de agua y se completó.

Ejemplos de aplicación

Ejemplo 7

Se fabricó un producto de manera análoga al Ejemplo 1 como solución al 70 % en peso en Laromer® LR 8863, sin adición de agua y se mezcló con diferentes cantidades de agua, y se examinó el aspecto y la viscosidad.

	Viscosidad a 25 °C	Fluidez a 25 °C	Capacidad de mezclarse
Sin	600 Pas	No	Clara
1 % de agua	322 Pas	Mala	Clara
2 % de agua	170 Pas	Buena	Clara
5 % de agua	82 Pas	Muy buena	Turbia

Se ve que la formulación sin adición de agua no es capaz de fluir y se enturbia por adición de demasiada agua. Con ello se mantiene una ventana estrecha, en la cual tanto la viscosidad como también las propiedades de aplicación son convenientes.

Ejemplo 8

Se fabricaron diferentes fotoiniciadores que pueden ser incorporados de acuerdo con la presente invención y según el documento DE 10 2006 047863, y se formularon con acrilatos curables por radiación hasta dar una laca para impresión.

5 Al respecto, se repitió el Ejemplo 5 del documento DE 10 2006 047863 y se basó en su contenido de fotoiniciador considerado como iniciador puro (comparación a) o bien se basó en su contenido de diluyente de reactivos como masa de recubrimiento (comparación c).

Con las formulaciones se determinaron la velocidad de curado, la viscosidad, el brillo y la estabilidad a la abrasión, así como la estabilidad del solvente.

10 Para ello se recubrió cartón Leneta con la laca mediante una rasqueta en espiral de 6 µm y se irradió con un equipo UV M-30-2x1-BLKU de la compañía IST, que está dotado con una lámpara de presión media de Hg de 200W/cm de potencia variable. Con la uña del dedo se determinó la velocidad de curado. Cuando la superficie no exhibía rasguñaduras, se consideraba curada la laca.

15 Se determinó el brillo con un aparato de medición de brillo Byk-Gardner Micro-Tri-Gloss a 60° sobre cartón Leneta. Después de, en cada caso, 5 recorridos dobles con una paleta Scotch Brite® tipo 07448 (compañía 3M) se determinó la resistencia a la abrasión por medio de la reducción del brillo.

	Comparación a	Comparación b	De acuerdo con la invención	Comparación c
Ejemplo 5 de DE 10 2006 047863	15,0			
Ejemplo 2 de DE 10 2006 047863 (es decir sin agua)		15		
Ejemplo 5 es decir que contiene 2 % en peso de agua			15,0	
Ejemplo 5 de DE 10 2006 047863				100
Laromer® LR 8986	27	27	27	
Laromer® PO77F	33	33	33	
Tripropilenglicol diacrilato	39,8	39,8	39,8	
Efka 7305	0,2	0,2	0,2	
Suma	100	100	100	
Velocidad de curado	3m/min	18m/min	15m/min	5m/min
Viscosidad de la mezcla de reacción	0,2Pas	600Pas	170Pas	-
Viscosidad de la masa de recubrimiento	0,3 Pas	0,6Pas	0,4Pas	0,2Pas
Brillo	85	92	92	70
Resistencia a la abrasión (brillo residual después de 5 recorridos dobles con Scotch Brite 07448 (compañía 3M))	49	77	77	61
Estabilidad a doble recorrido con MEK	<10	30	30	30
Laromer® LR 8986 es una mezcla común en el mercado de epoxiacrilato y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado de la compañía BASF SE, Ludwigshafen.				
Laromer® PO 77F es un polieteracrilato aproximadamente trifuncional modificado con amina, común en el mercado, de la compañía BASF SE, Ludwigshafen.				
Efka 7305 es un aditivo común en el mercado para desarrollo y lisura de las superficies, de la compañía BASF SE, Ludwigshafen.				

20 Se ve que en los ejemplos de acuerdo con la invención, por adición de agua es posible también una reducción de la viscosidad de la laca para impresión. Sin embargo, en la Comparación b la mezcla de reacción según el Ejemplo 2 de DE 10 2006 047863 (es decir sin agua) no es fluida y con ello es de difícil formulación, además, para un óptimo resultado de recubrimiento, la viscosidad de la laca para impresión es muy alta.

A partir de las Comparaciones a y c se muestra que en la comparación directa el Ejemplo 5 de DE 10 2006 047863 frente al Ejemplo de acuerdo con la invención, exhibe peores propiedades técnicas de aplicación, como un menor brillo residual y peor de resistencia a la abrasión y muestra una insuficiente reactividad.

Ejemplo 9

- 5 Los fotoiniciadores de acuerdo con la invención del Ejemplo 5 (en Ejemplo 9a) y Ejemplo 6 (en Ejemplo 9b) fueron usados en una tinta para impresión offset, como comparación se eligió Irgacure® 2959. Al respecto, la concentración de Irgacure® 2959 en el ejemplo de comparación correspondía a la concentración del cromóforo en el fotoiniciador de acuerdo con la invención. Para ello se mezclaron todos los componentes y se dispersaron en un tambor rotatorio de laboratorio de la compañía Bühler, hasta que todos los fotoiniciadores estuvieron disueltos.
- 10 Después se imprimió la tinta para impresión con un aparato de prueba de impresión offset de la compañía Prüfbau sobre cartón pintado, con un peso de transferencia de 1,7g/m² y se expuso con unidad de iluminación UV M-30-2x1-BLKU de la compañía IST a 80W/cm (reflectores de aluminio). Se determinó el curado con el equipo de prueba REL (aparato de prueba PTC, compañía Prüfbau). Se determinó la densidad de color con un densitómetro SPM55 de la compañía Gretag-Macbeth.

	Ej. 9a	Ej. 9b	Comparación
Heliogen azul D7088	16	16	16
Ebecryl 657	19	19	20
Ebecryl 3700	17	17	18
Laromer® PE 9084	19	19	20
Laromer® GPTA	16	16	19
Luwax® AF30	1	1	1
Irgacure® 369	4	4	4
Irgacure® 2959			2
Iniciador de Ejemplo 5	8		
Iniciador de Ejemplo 6		8	
Suma	100	100	100
Velocidad de curado m/min	180	180	130
Densidad de color de la prueba final	1,41	1,53	1,37

- 15 De modo sorprendente se muestra que, para la misma concentración de cromóforo, los iniciadores de acuerdo con la invención exhiben concretamente una velocidad de curado claramente mayor frente al ejemplo de comparación. La densidad de color, como medida de la intensidad de impresión de color, en el Ejemplo 9b en el cual se usó un alcohol graso, es concretamente mayor que en los otros ensayos, lo cual indica también un efecto dispersante del
- 20 fotoiniciador de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de fotoiniciadores con baja viscosidad que pueden ser incorporados, que comprende las etapas

1) construcción de un poliuretano A, que contiene como componentes constituyentes

5 (a) por lo menos un isocianato orgánico que tiene grupos alofanato con una funcionalidad NCO de por lo menos 2, constituido por alquilendiisocianatos C₄ a C₂₀ alifáticos,

(b) por lo menos un compuesto con en cada caso por lo menos un grupo reactivo frente al isocianato y por lo menos un grupo insaturado que puede formar polímeros por radicales,

(c) por lo menos un fotoiniciador con por lo menos un grupo reactivo frente al isocianato,

10 (d) dado el caso por lo menos otro di y/o poliisocianato, que es diferente al compuesto (a),

(e) dado el caso por lo menos un compuesto con por lo menos dos grupos reactivos frente al isocianato, así como

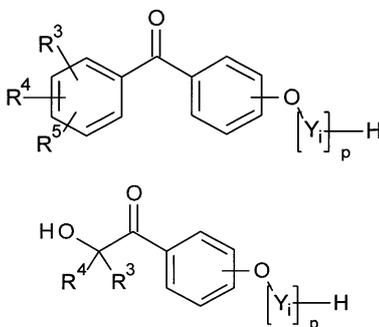
(f) opcionalmente por lo menos un compuesto con exactamente un grupo reactivo frente al isocianato

15 bajo condiciones de ausencia de agua, caracterizado porque la fabricación de los poliuretanos (A) ocurre en presencia de menos de 1000 ppm en peso de un compuesto que contiene bismuto, zinc y/o titanio y en una etapa 2) se mezcla el poliuretano (A) obtenido en la etapa 1), con 0,5 a 4 % en peso de agua, referido a la cantidad de poliuretano (A).

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el componente (b) está unido mediante grupos alofanato al componente (a).

20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el contenido de grupos alofanato (calculado como C₂N₂HO₃ = 101 g/mol) es de 1 a 28 % en peso.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los compuestos (c) son



25 en las que

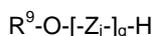
R³, R⁴ y R⁵ pueden ser en cada caso independientemente uno de otro, hidrógeno, un grupo alquilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo alquiloxi que contiene 1 a 4 átomos de carbono,

p puede ser 0 (cero) o un número entero de 1 a 10 y

30 Y_i para i = 1 a p puede ser elegido independientemente uno de otro de entre los grupos -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CHVin-O-, -CHVin-CH₂-O-, -CH₂-CHPh-O- y -CHPh-CH₂-O-, preferiblemente de entre el grupo de -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- y -CH(CH₃)-CH₂-O-, y de modo particular preferiblemente -CH₂-CH₂-O-.

35 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto (c) es elegido de entre el grupo consistente en 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propano-1-ona, 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona, 1-[4-[2-hidroxi-2-metil-1-propano-1-ona, 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil]-2-metil-propano-1-ona, 2-hidroxi-1-[4-[hidroxi-[4-(2-hidroxi-2-metil-propanil)fenil]-metil]fenil]-2-metil-propano-1-ona, [4-[3-(4-benzoilfenoxi)-2-hidroxi-propoxi]-fenil]-fenil-metanona, benzoina, benzoin-iso-butiléter, benzoin-tetrahidropiranoiléter, benzoin-metiléter, benzoin-etiléter, benzoinbutiléter, benzoin-iso-propiléter, 7-H-benzoin-metiléter, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona o 1-hidroxiacetofenona.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto (f) es un alcohol alifático con grupo alcóxido de la fórmula



en la que

5 R^9 es un radical alquilo que exhibe 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 10 a 20 átomos de carbono,

q es un número entero positivo de 1 a 15, preferiblemente 1 a 10 y

10 Z_i para $i = 1$ a q puede ser independientemente uno de otro elegidos de entre el grupo de $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ y $-CHPh-CH_2-O-$, preferiblemente de entre el grupo de $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, y de modo particular preferiblemente $-CH_2-CH_2-O-$.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto que tiene bismuto, zinc y/o titanio es elegido de entre el grupo consistente en carboxilatos de zinc de carboxilatos, que exhiben por lo menos seis átomos de carbono, carboxilatos de bismuto de carboxilatos, que exhiben por lo menos seis átomos de carbono y titanio tetra-alcoholatos $Ti(OR)_4$ de alcoholes ROH con 1 a 8 átomos de carbono.

15 8. Formulaciones de fotoiniciadores que pueden ser incorporados, consistentes en por lo menos un poliuretano A, como se define en la reivindicación 1, así como 0,5 a 4 % en peso de agua, referida a la cantidad de poliuretano (A), así como

opcionalmente por lo menos un compuesto (B) multifuncional que tienen la capacidad de formar polímeros.

20 9. Tintes, tintas para impresión y lacas para impresión que contienen por lo menos un poliuretano A, como se definió en la reivindicación 1,

así como adicionalmente al poliuretano (A)

0,5 a 4 % en peso de agua, referido a la cantidad de poliuretano (A),

opcionalmente por lo menos un pigmento,

por lo menos un compuesto (B) multifuncional que es capaz de formar polímeros,

25 opcionalmente por lo menos otro fotoiniciador, así como

opcionalmente aditivos típicos de las tintas para impresión.

30 10. Tintes, tintas para impresión y lacas para impresión de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizados porque el por lo menos otro fotoiniciador opcional es elegido de entre el grupo consistente en óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato, óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil-fosfina, 2-bencil-2-dimetilamino-4'-morfolinobutirofenona, 2-(di-metilamino)-1-(4-morfolinofenil)-2-(p-tolilmetil)butano-1-ona, 2-hidroxi-1-[4-[[4-(2-hidroxi-2-metil-propanoil)fenil]metil]fenil]-2-metil-propano-1-ona, derivados poliméricos de benzofenona, derivados poliméricos de tioxantona, α -aminocetonas poliméricas y compuestos de silsesquioxano con por lo menos un grupo con efecto iniciador.

35 11. Uso de las tintas para impresión de acuerdo con la reivindicación 10 para la impresión de poliamidas, polietileno, polipropileno, poliésteres, polietilentereftalato, poliestireno, papel, cartulina, cartón, papel recubierto con plástico, cartulina recubierta con plástico o cartón recubierto con plástico, aluminio y láminas plásticas recubiertas con aluminio.

40 12. Uso de sustratos elegidos de entre el grupo consistente en poliamida, polietileno, polipropileno, poliésteres, polietilentereftalato, poliestireno, papel, cartulina, cartón, papel recubierto con plástico, cartulina recubierta con plástico o cartón recubierto con plástico, aluminio y láminas plásticas recubiertas con aluminio, impresos con una tinta para impresión de acuerdo con la reivindicación 10, como materiales de empaque para alimentos, cosméticos y medicamentos.