

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 490**

51 Int. Cl.:

| | | | |
|--------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C08G 18/66 | (2006.01) | C08G 18/44 | (2006.01) |
| C08G 18/72 | (2006.01) | | |
| C08G 18/73 | (2006.01) | | |
| C08G 18/78 | (2006.01) | | |
| C08G 18/81 | (2006.01) | | |
| C08G 18/08 | (2006.01) | | |
| C08G 18/12 | (2006.01) | | |
| C09D 175/14 | (2006.01) | | |
| C08G 18/32 | (2006.01) | | |
| C08G 18/34 | (2006.01) | | |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2013 PCT/EP2013/073609**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14076073**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2013 E 13789331 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2920222**

54 Título: **Poliuretanos, dispersiones de los mismos, su preparación y uso**

30 Prioridad:

16.11.2012 US 201261727136 P
16.11.2012 EP 12193043

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.08.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BERGER, SEBASTIAN;
KACZUN, JÜRGEN;
THÜRY, PETER;
HICKL, MARKUS;
ZIJLSTRA, STEVEN;
BEK, MARTIN KAARUP y
TRANter, K. SHAUN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 628 490 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

Poliuretanos, dispersiones de los mismos, su preparación y uso

La presente invención se refiere al poliuretano (A) que es obtenible mediante la reacción de

- 5 (a) del 15 % al 70 % en peso de di- o poliisocianato que comprende en promedio de 1 a 10 grupos alofanato y en promedio de 1 a 10 dobles enlaces C-C por molécula y, opcionalmente,
 (b) del 0 % al 60 % en peso de di- o poliisocianato adicional, con
 (c) del 5 % al 50 % en peso de compuestos que tienen al menos un grupo reactivo al isocianato, que comprenden al menos un diol de policarbonato con un peso molecular P_M de 500 a 3000 g/mol.

estando basados los % en peso en el poliuretano (A) total, a condición de que el total sea del 100 %.

- 10 La presente invención se refiere adicionalmente a dispersiones acuosas que comprenden un pigmento (B), un poliuretano (A) y que comprenden adicionalmente al menos un inhibidor de la polimerización (C).

Se conocen dispersiones similares que comprenden poliésteres como el compuesto (C) y su uso para aplicaciones de inyección de tinta y de tinta de impresión, a partir de las solicitudes internacionales WO 2008/098972 y WO 2010/018074 A1.

- 15 Los poliuretanos desvelados en las mismas dan buenos resultados de impresión, sin embargo, se requiere una mayor resistencia al agua, resistencia química y resistencia mecánica, brillo, adherencia a películas de plástico y resistencia al sellado en caliente, especialmente para aplicaciones de impresión de embalaje.

- 20 Con frecuencia es necesario dispersar pigmentos en un medio líquido y, en particular, acuoso, con el fin de que puedan procesarse adicionalmente para formar, por ejemplo, fluidos de registro y, en particular, tintas de impresión líquidas. Las tintas de impresión tienen que ser estables en el almacenamiento y deben mostrar una dispersión homogénea de los pigmentos en la tinta. Además, las impresiones obtenidas tienen que satisfacer los requisitos de los coloristas, es decir, presenta brillo, resplandor y profundidad de la sombra y tienen buenas inalterabilidades, por ejemplo inalterabilidad al frote en seco, adhesión al sustrato impreso, inalterabilidad a la luz y especialmente inalterabilidad al agua e inalterabilidad al frote en húmedo cuando se usa para imprimir material de embalaje, en particular en películas de plástico, opcionalmente después de un tratamiento posterior tal como el secado y el curado.

- 30 Para asegurar inalterabilidades particularmente buenas, tales como por ejemplo inalterabilidad al frote en seco (inalterabilidad al frote en húmedo e inalterabilidad al lavado) para sustratos impresos, las impresiones pueden fijarse a través del denominado curado por radiación. Pueden emplearse para este fin las denominadas tintas líquidas curables por radiación, véanse por ejemplo el documento US 5.623.001 y el documento EP 0 993 495. Las tintas curables por radiación normalmente comprenden un material que puede curarse sometándolo a radiación actínica. Además, puede incluirse un fotoiniciador en las tintas curables por radiación.

- 35 El documento WO 2006/089933 desvela dispersiones acuosas que comprenden poliuretanos curables por radiación que comprenden grupos alofanato y también el uso de dichas dispersiones en tintas de inyección de tinta. La impresión con las tintas de inyección de tinta desveladas y la aplicación de radiación actínica proporcionan sustratos impresos que tienen muy buenas inalterabilidades.

- 40 La presente invención tiene por objeto proporcionar tintas de impresión para procedimientos de impresión que son en particular curables eficientemente mediante la aplicación de radiación actínica y/o térmicamente y también tienen una larga vida útil así como una resistencia al agua, un brillo y/o una adhesión mejorados. Además, se requiere una buena resistencia al sellado por calor, especialmente en LDPE (polietileno de baja densidad), HDPE y OPP (polipropileno orientado). Los poliuretanos también deben presentar una buena compatibilidad con pigmentos.

En el contexto de la presente solicitud "resistencia al sellado por calor" significa la capacidad de una tinta impresa sobre un determinado sustrato para soportar el procedimiento de sellado por calor, que se aplica al sustrato impreso con el fin de cerrar el embalaje (a una cierta temperatura y tiempo de secado).

- 45 Se ha descubierto que este objeto se consigue mediante el uso de dispersiones acuosas definidas al principio. El uso de acuerdo con la presente invención se refiere a tintas de impresión utilizadas en procedimientos de impresión tales como procedimientos de inyección de tinta y otros procedimientos distintos de la inyección de tinta, preferentemente distintos de los procedimientos de inyección de tinta, muy preferentemente para procedimientos de impresión flexográfica y/o procedimientos de impresión por fotograbado.

- 50 La expresión "tinta de impresión" se usa en el presente documento como una designación colectiva de preparaciones que contienen colorantes de consistencia variable que se aplican exclusivamente por medio de una placa de impresión a un soporte de impresión y se fijan ahí como una película de tinta (impresión) (definición CEPE).

Debe entenderse que los poliuretanos, para los fines de la presente invención, no solo significan dichos polímeros que se unen exclusivamente por grupos uretano sino en un sentido más general polímeros obtenibles por reacción

de di- o poliisocianatos con compuestos que comprenden átomos de hidrógeno activos. Los poliuretanos para los fines de la presente invención pueden comprender, de este modo, grupos urea, alofanato, biuret, carbodiimida, amida, éster, éter, uretoneimina, uretidiona, isocianurato u oxazolidina, así como grupos uretano. Como referencia general, pueden citarse a modo de ejemplo: *Kunststoffhandbuch/Saechtling*, 26ª edición, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1995, páginas 491 y siguientes. Más en particular, los poliuretanos para los fines de la presente invención comprenden grupos alofanato.

En una realización de la presente invención, el poliuretano (A) no es un poliuretano hiperramificado. Los poliuretanos hiperramificados se conocen como tales y se describen por ejemplo en *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1997, C37(3), 555.

Se producen dispersiones acuosas de acuerdo con la presente invención preferentemente a partir de pigmentos orgánicos, que comprenden negro de carbón. Se prefieren de manera similar pigmentos de color blanco, en particular dióxido de titanio. Ahora se enumeran ejemplos de pigmentos particularmente adecuados (B).

Pigmentos orgánicos:

- 15 - Pigmentos monoazoicos: Pigmento C.I. Marrón 25; Pigmento C.I. Naranja 5, 13, 36 y 67; Pigmento C.I. 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; Pigmento C.I. Amarillo 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 y 183;
- 20 - Pigmentos disazoicos: Pigmento C.I. Naranja 16, 34 y 44; Pigmento C.I. Rojo 144, 166, 214 y 242; Pigmento C.I. Amarillo 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 y 188;
- Pigmentos de antantrona: Pigmento C.I. Rojo 168 (C.I. Vat Naranja 3);
- Pigmentos de antraquinona: Pigmento C.I. Amarillo 147 y 177; Pigmento C.I. Violeta 31;
- Pigmentos de antraquinona: Pigmento C.I. Amarillo 147 y 177; Pigmento C.I. Violeta 31;
- 25 - Pigmentos de antrapirimidina: Pigmento C.I. Amarillo 108 (C.I. Vat Amarillo 20);
- Pigmentos de quinacridona: Pigmento C.I. Rojo 122, 202 y 206; Pigmento C.I. Violeta 19;
- Pigmentos de quinofalona: Pigmento C.I. Amarillo 138;
- Pigmentos de dióxazina: Pigmento C.I. Violeta 23 y 37;
- Pigmentos de flavantrona: Pigmento C.I. Amarillo 24 (C.I. Vat Amarillo 1);
- Pigmentos de indantrona: Pigmento C.I. Azul 60 (C.I. Vat Azul 4) y 64 (C.I. Vat azul 6);
- 30 - Pigmentos de isoindolina: Pigmento C.I. Naranja 69; Pigmento C.I. Rojo 260; Pigmento C.I. Amarillo 139 y 185;
- Pigmentos de isoindolinona: Pigmento C.I. Naranja 61; Pigmento C.I. Rojo 257 y 260; Pigmento C.I. Amarillo 109, 110, 173 y 185;
- Pigmentos de isoviolantrona: Pigmento C.I. Violeta 31 (C.I. Vat Violeta 1);
- 35 - Pigmentos de complejos metálicos: Pigmento C.I. Amarillo 117, 150 y 153; Pigmento C.I. Verde 8;
- Pigmentos de perinona: Pigmento C.I. Naranja 43 (C.I. Vat Naranja 7); Pigmento C.I. Rojo 194 (C.I. Vat Rojo 15);
- Pigmentos de perileno: Pigmento C.I. Negro 31 y 32; Pigmento C.I. Rojo 123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Rojo 23), 190 (C.I. Vat Rojo 29) y 224; Pigmento C.I. Violeta 29;
- 40 - Pigmentos de ftalocianina: Pigmento C.I. Azul 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 y 16; Pigmento C.I. Verde 7 y 36;
- Pigmentos de pirantrona: Pigmento C.I. Naranja 51; Pigmento C.I. Rojo 216 (C.I. Vat Naranja 4);
- Pigmentos de tioíndigo: Pigmento C.I. Rojo 88 y 181 (C.I. Vat Rojo 1); Pigmento C.I. Violeta 38 (C.I. Vat Violeta 3);
- 45 - Pigmentos de triarilcarbonio: Pigmento C.I. Azul 1, 61 y 62; Pigmento C.I. Verde 1; Pigmento C.I. Rojo 81, 81:1 y 169; Pigmento C.I. Violeta 1, 2, 3 y 27; Pigmento C.I. Negro 1 (negro de anilina); Pigmento C.I. Amarillo 101 (amarillo de aldazina); Pigmento C.I. Marrón 22.

Pigmentos inorgánicos:

- 50 - Pigmentos de color blanco: dióxido de titanio (Pigmento C.I. Blanco 6), blanco de cinc, óxido de cinc pigmentado, sulfato de bario, sulfuro de cinc, litopón; blanco de plomo; carbonato de calcio;
- Pigmentos de color negro: óxido de hierro negro (Pigmento C.I. Negro 11), negro de hierro-manganeso, negro de espinelo (Pigmento C.I. Negro 27); negro de carbón (Pigmento C.I. Negro 7);
- 55 - Pigmentos de color: óxido de cromo, verde de hidrato de óxido de cromo; verde de cromo (Pigmento C.I. Verde 48); verde de cobalto (Pigmento C.I. Verde 50); verde ultramarino; azul de cobalto (Pigmento C.I. Azul 28 y 36); azul ultramarino; azul de hierro (Pigmento C.I. Azul 27); azul de manganeso; violeta ultramarino; violeta de

cobalto y manganeso; rojo de óxido de hierro (Pigmento C.I. Rojo 101); sulfoseleniuro de cadmio (Pigmento C.I. Rojo 108); rojo de molibdato (Pigmento C.I. Rojo 104); rojo ultramarino;

5 marrón de óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinelo y corindón (Pigmento C.I. Marrón 24, 29 y 31), naranja de cromo;
 amarillo de óxido de hierro (Pigmento C.I. Amarillo 42); amarillo de níquel y titanio (Pigmento C.I. Amarillo 53; Pigmento C.I. Amarillo 157 y 164); amarillo de cromo y titanio; sulfuro de cadmio y sulfuro de cadmio y cinc (Pigmento C.I. Amarillo 37 y 35); amarillo de cromo (Pigmento C.I. Amarillo 34), amarillo de cinc, cromatos de metales alcalinotérreos; amarillo de Nápoles; vanadato de bismuto (Pigmento C.I. Amarillo 184);

10 - Pigmentos de interferencia: pigmentos de efecto metálico a base de plaquetas revestidas; pigmentos de lustre de perla a base de plaquetas de mica revestidas de óxido metálico; pigmentos de cristal líquido.

15 Son pigmentos preferidos (B) en este contexto los pigmentos monoazoicos (especialmente los pigmentos BONS lacados, pigmentos de Naftol AS), pigmentos disazoicos (especialmente pigmentos amarillos de diarilo, pigmentos de bisacetoacetanilida, pigmentos de disazopirazolona), pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinofalona, pigmentos de perinona, pigmentos de ftalocianina, pigmentos triarilcarbonio (pigmentos azules alcalinos, rodaminas lacadas, sales colorantes con aniones complejos), pigmentos de isoindolina, pigmentos blancos y negros de carbono.

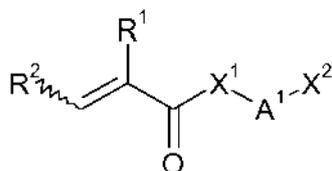
20 Son ejemplos de pigmentos particularmente preferidos (B) específicamente: negro de carbón, dióxido de titanio, Pigmento C.I. Amarillo 138, Pigmento C.I. Rojo 122 y 146, Pigmento C.I. Violeta 19, Pigmento C.I. Azul 15:3 y 15:4, Pigmento C.I. Negro 7, Pigmento C.I. Naranja 5, 38 y 43 y Pigmento C.I. verde 7.

25 En una realización de la presente invención, el poliuretano (a) tiene una temperatura de transición vítrea, determinable mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB), por ejemplo, de no más de 50 °C y preferentemente de no más de 40 °C, determinado de acuerdo con la norma ASTM 3418/82 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Los poliuretanos (A) para los fines de la presente invención son obtenibles por reacción de

- 30 (a) del 15 % al 70 % en peso, preferentemente del 30 % al 60 % en peso, de di- o poliisocianato que comprende en promedio de 1 a 10 grupos alofanato y en promedio de 1 a 10 dobles enlaces C-C por molécula, estando cada valor promedio basado en el promedio en número, con
 (b) opcionalmente del 0 % al 60 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso, de di- o poliisocianato adicional, y
 (c) del 5 % al 50 % en peso, preferentemente del 30 % al 50 % en peso, de compuestos que tienen al menos un grupo reactivo al isocianato, que comprenden al menos un diol de policarbonato con un peso molecular P_M de 500 a 3000 g/mol.

35 Al menos un di- o poliisocianato (a) que comprende en promedio de 1 a 10 y preferentemente hasta 5 grupos alofanato y en promedio por molécula de 1 a 10 y preferentemente hasta 5 dobles enlaces C-C por molécula, basándose cada uno de los valores promedio en el promedio en peso y preferentemente en el promedio en número, es un compuesto que se prepara preferentemente en presencia de un catalizador, a partir de al menos un diisocianato (a1) con al menos un compuesto de fórmula general I



40 en el presente documento también denominado compuesto (a2) para abreviar, definiéndose las variables como se indica a continuación:

45 R^1 y R^2 son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre hidrógeno y alquilo- C_1 - C_{10} , tal como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, isoamilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; más preferentemente alquilo- C_1 - C_4 tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo, en particular metilo;

X^1 se selecciona entre oxígeno y N- R^3 ,

50 A^1 se selecciona entre alquilenos- C_1 - C_{20} , preferentemente alquilenos- C_2 - C_{10} , por ejemplo $-CH_2-$, $-(CH_2)_{12}-$, $-(CH_2)_{14}-$, $-(CH_2)_{16}-$, $-(CH_2)_{20}-$, preferentemente $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$,

utilizan con frecuencia en la práctica.

Otros compuestos organometálicos de ácidos de Lewis preferidos son dioctoato de cinc(II), acetilacetato de circonio y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de circonio.

5 Pueden utilizarse como catalizadores también catalizadores de bismuto y cobalto, sales de cerio tales como octoatos de cerio y sales de cesio.

Son catalizadores de bismuto más particularmente carboxilatos de bismuto, especialmente octoatos, etilhexanoatos, neodecanoatos o pivalatos de bismuto; son ejemplos K-KAT 348 y XK-601 de King Industries, TIB KAT 716, 716LA, 716XLA, 718, 720, 789 de TIB Chemicals y los de Shepherd Lausanne y también mezclas de catalizadores de, por ejemplo, organilos de bismuto y organilos de cinc.

10 Son compuestos metálicos orgánicos de ácidos de Lewis preferidos diacetato de dimetilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, acetilacetato de circonio y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de circonio.

Compuestos metálicos orgánicos muy preferidos de ácidos de Lewis son octoatos de bismuto, etilhexanoatos, neodecanoatos o pivalatos, acetilacetato de circonio y circonio de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato.

15 En una realización especialmente preferida, se usa como catalizador un compuesto metálico orgánico de ácido de Lewis que no contiene estaño.

De forma similar, pueden usarse catalizadores de bismuto, cinc y cobalto y también sales de cesio como catalizadores hidrófilos. Las sales de cesio útiles incluyen los compuestos que usan los siguientes aniones: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , J^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSR_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ y $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, donde n representa números enteros de 1 a 20.

20 Se da preferencia a carboxilatos de bismuto, carboxilatos de cinc y carboxilatos de cesio en los que el anión se ajusta a las fórmulas $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ y también $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, donde n es de 1 a 20. Las sales de cesio especialmente preferidas comprenden monocarboxilatos de fórmula general $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, donde n representa números enteros de 1 a 20, como aniones. Deben mencionarse en particular en el presente documento formiato, acetato, propionato, hexanoato, 2-etilhexanoato, n-octanoato y neodecanoato.

30 Como aminas orgánicas habituales pueden mencionarse a modo de ejemplo: trietilamina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, tributilamina, dimetilbencilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilen-diamina, N,N,N',N'-tetrametilbutano-1,4-diamina, N,N,N',N'-tetrametilhexano-1,6-diamina, dimetilciclohexilamina, dimetildodecilamina, pentametildipropilentríamina, pentametildietilentríamina, 3-metil-6-dimetilamino-3-azapentol, dimetilaminopropilamina, 1,3-bisdimetilaminobutano, bis(2-dimetilaminoetil) éter, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, 2-dimetilaminoetoxietanol, dimetiletanolamina, metildietanolamina, tetrametilhexametildiamina, dimetilamino-N-metiletanolamina, N-metilimidazol, N-formil-N,N'-dimetilbutilendiamina, N-dimetilaminoetilmorfolina, 3,3'-bisdimetilamino-di-n-propilamina y/o 2,2'-dipiparazin diisopropil éter, dimetilpiparazina, tris(N,N-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, imidazoles tales como 1,2-dimetilimidazol, 4-cloro-2,5-dimetil-1-(N-metilaminoetil)imidazol, 2-aminopropil-4,5-dimetoxi-1-metilimidazol, 1-aminopropil-2,4,5-tributilimidazol, 1-aminoetil-4-hexilimidazol, 1-aminobutil-2,5-dimetilimidazol, 1-(3-aminopropil)-2-etil-4-metilimidazol, 1-(3-aminopropil)imidazol y/o 1-(3-aminopropil)-2-metilimidazol.

40 Son aminas orgánicas preferidas trialquilaminas que tienen independientemente dos radicales alquilo-C₁ a -C₄ y un radical alquilo o cicloalquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, por ejemplo dimetil-alquilamina-C₄-C₁₅ tal como dimetildodecilamina o dimetil-cicloalquilamina-C₃-C₈. Análogamente, aminas orgánicas preferidas son aminas bicíclicas que pueden comprender opcionalmente un heteroátomo adicional tal como oxígeno o nitrógeno tal como por ejemplo 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano.

45 Es de preferencia particularmente usar acetato de amonio o trietilamina y lo de más preferencia es usar 2-etilhexanoato de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxipropil)amonio.

Se apreciará que pueden usarse mezclas de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente como catalizadores también.

50 Se da particular preferencia a la utilización de dichos catalizadores seleccionados entre los compuestos mencionados anteriormente que sean solubles en disolventes orgánicos tales como acetona, tetrahidrofurano (THF), N-metilpirrolidona y/o N-etilpirrolidona.

Si se usar un catalizador, este catalizador se usa preferentemente en una cantidad del 0,0001 % al 10 % en peso y más preferentemente en una cantidad del 0,001 % al 5 % en peso, a base de diisocianato (a1). Como se ha mencionado anteriormente, en una realización preferida no se usa ningún catalizador.

- El catalizador o catalizadores pueden añadirse en forma sólida o líquida o en solución, dependiendo de la constitución del catalizador o catalizadores. Los disolventes útiles incluyen disolventes no miscibles en agua tales como hidrocarburos aromáticos o alifáticos tales como por ejemplo tolueno, acetato de etilo, hexano y ciclohexano y también ésteres carboxílicos tales como por ejemplo acetato de etilo, disolventes útiles que además incluyen acetona, THF y N-metil-pirrolidona y N-etilpirrolidona. El catalizador o los catalizadores se añaden preferentemente en forma sólida o líquida y más preferentemente en solución en disolventes orgánicos tales como acetona, tetrahidrofurano (THF), N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona.
- El diisocianato (a1) se selecciona, por ejemplo, entre diisocianatos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos. Son ejemplos de diisocianatos aromáticos 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI), diisocianato de 2,4'-difенилметано (2,4'-MDI) y las denominadas mezclas de TDI (mezclas de 2,4-diisocianato de tolueno y diisocianato de 2,6-tolileno).
- Son ejemplos de diisocianatos alifáticos 1,4-butileno, diisocianato de 1,12-dodecametileno, diisocianato de 1,10-decametileno, diisocianato de 2-butil-2-etilpentametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno o diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno y, en particular, diisocianato de hexametileno (HDI).
- Son ejemplos de diisocianatos cicloalifáticos diisocianato de isoforona (IPDI), isocianato de 2-isocianatopropilciclohexilo, diisocianato de 2,4'-metilenbis(ciclohexilo) y 1,3-diisocianato de 4-metilciclohexano (H-TDI).
- Son ejemplos adicionales de isocianatos que tienen grupos de diferente reactividad diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de difenilo, diisocianato de tolidina y diisocianato de 2,6-tolileno.
- Pueden utilizarse, por supuesto, mezclas de los diisocianatos anteriormente mencionados.
- Pueden emplearse el diisocianato (a1) y el compuesto (a2) en relaciones molares de por ejemplo de 20:1 a 1:1 y preferentemente de 15:1 a 10:1.
- En una realización de la presente invención, pueden hacerse reaccionar entre sí el diisocianato (a1) y el compuesto (a2) a temperaturas en el intervalo de 20 °C a 150 °C y preferentemente de 50 a 130 °C.
- En una realización de la presente invención, el diisocianato (a1) y el compuesto (a2) pueden estar en disolvente, preferentemente en un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos tales como por ejemplo tolueno, acetona o tetrahidrofurano o mezclas de los mismos. En otra realización de la presente invención, la reacción de diisocianato (a1) con el compuesto (a2) se realiza sin el uso de disolvente.
- En una realización de la presente invención, las condiciones de reacción para la reacción del diisocianato (a1) con el compuesto (a2), por ejemplo las relaciones molares de el diisocianato (a1) y el compuesto (a2), se eligen de manera que el diisocianato (a) tenga 2 grupos isocianato y de 1 a 10 grupos alofanato y de 1 a 10 dobles enlaces C-C, pero ningún grupo O-CO-NH. En otra realización de la presente invención, las condiciones de reacción para la reacción del diisocianato (a1) con el compuesto (a2), por ejemplo las relaciones molares del diisocianato (a1) y el compuesto (a2), se eligen de manera que el diisocianato (a) tenga 2 grupos isocianato y de 1 a 9 grupos alofanato y de 1 a 9 dobles enlaces C-C y también uno o más grupos O-CO-NH.
- Después de la reacción del diisocianato (a1) con el compuesto (a2) ha terminado, el di- o poliisocianato (a) puede aislarse, por ejemplo mediante la retirada de materiales de partida no convertidos tales como el diisocianato (a1) o el compuesto (a2). Un procedimiento adecuado de retirada de materiales de partida no convertidos tales como el diisocianato (a1) y el compuesto (a2) es retirarlos por destilación, preferentemente a presión reducida. Los evaporadores de película delgada son en particular muy adecuados. El diisocianato no transformado (a1) preferentemente no se retira por destilación.
- En una realización de la presente invención, el di- o poliisocianato (a), especialmente el compuesto (1a), tiene una viscosidad dinámica a 23 °C en el intervalo de 500 a 2000 mPas, preferentemente en el intervalo de 600 a 1800 mPas y mucho más preferentemente en el intervalo de 700 a 1500 mPas.
- En una realización de la presente invención, el di- o poliisocianato (a) tiene un contenido de NCO en el intervalo del 8 % al 20 % en peso y preferentemente en el intervalo del 12 % al 17 % en peso, determinable por valoración, por ejemplo.
- El poliuretano (A) se prepara haciendo reaccionar el di- o poliisocianato (a) con al menos otro di- o poliisocianato (b). El di- o poliisocianato (b) puede seleccionarse entre los diisocianatos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos mencionados anteriormente.
- En una realización de la presente invención, el di- o poliisocianato (b) se elige de manera que sea distinto del diisocianato (a1).
- En una realización de la presente invención, el di- o poliisocianato (b) se elige de manera que sea como el diisocianato (a1). Una realización específica de la presente invención comprende seleccionar el di- o poliisocianato

(b) para que sea como el diisocianato (a1) mediante la no separación del diisocianato (a1) sin consumir después de que la preparación del di- o poliisocianato (a) ha terminado.

El poliuretano (A) se prepara adicionalmente mediante la reacción con al menos un diol de policarbonato (c1) con un peso molecular de 500 a 3000 g/mol.

- 5 Los dioles de policarbonato (c1) tienen un grupo funcional OH de exactamente 2 y preferentemente son compuestos (c1) que satisfacen la fórmula (II)



en la que

- 10 R^5 es un radical divalente alifático o cicloalifático, preferentemente alifático, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono y x es un número entero positivo de 2 a 20, preferentemente de 3 a 15.

- 15 Dichos dioles de policarbonato (c1) son obtenibles mediante la reacción de (c1A) fosgeno, difosgeno o trifosgeno con un alcohol alifático, alifático/aromático o aromático con un grupo funcional de 2 o mediante la reacción de al menos un carbonato orgánico de fórmula general $\text{RO}[(\text{CO})\text{O}]_n\text{R}$ con al menos un alcohol alifático, alifático/aromático o aromático (c1b) que contiene exactamente 2 grupos OH, con la eliminación de alcoholes ROH, R, independientemente en cada aparición, siendo un radical hidrocarbonado, de cadena lineal o ramificada, alifático, aromático/alifático o aromático, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y siendo posible también que los radicales R se unan entre sí para formar un anillo y n es un número entero de 1 a 5.

El material de partida (c1a) utilizado puede ser fosgeno, difosgeno o trifosgeno, preferentemente fosgeno entre estos, aunque se prefiere el uso de carbonatos orgánicos como compuesto (c1a).

- 20 Los radicales R del carbonato orgánico de fórmula general $\text{RO}[(\text{CO})\text{O}]_n\text{R}$ son en cada caso, independientemente uno de otro, un radical hidrocarbonado de cadena lineal o ramificado alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado aromático/alifático (aralifático) o aromático que tiene de 7 a 20 átomos de carbono. Los dos radicales R pueden ser idénticos o diferentes; preferentemente son idénticos. Cada R es preferentemente un radical hidrocarbonado alifático y más preferentemente un radical alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un radical fenilo sustituido o sin sustituir.

R es un radical hidrocarbonado, de cadena lineal o ramificada, preferentemente de cadena lineal, (ciclo)alifático, aromático/alifático o aromático, preferentemente (ciclo)alifático o aromático, más preferentemente alifático, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 12, más preferentemente de 1 a 6 y muy preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono.

- 30 Ejemplos de los mismos son metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo, 2-etilhexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, clooctyl Cy, ciclododecilo, fenilo, o- o p-tolilo o naftilo. Se da preferencia a metilo, etilo, n-butilo y fenilo.

Los radicales R pueden ser idénticos o diferentes; preferentemente son idénticos.

- 35 Los radicales R también pueden unirse entre sí para formar un anillo. Son ejemplos de radicales divalentes R de este tipo 1,2-etileno, 1,2-propileno y 1,3-propileno.

En general n es un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 3, más preferentemente de 1 a 2.

Los carbonatos pueden ser especialmente preferentemente carbonatos simples de fórmula general $\text{RO}(\text{CO})\text{OR}$; en el presente documento, en otras palabras, n es 1.

- 40 Pueden prepararse carbonatos de dialquilo o diarilo por ejemplo a partir de la reacción de alcoholes alifáticos, aralifáticos o aromáticos, preferentemente monoalcoholes, con fosgeno. Adicionalmente también pueden prepararse mediante carbonilación oxidativa de los alcoholes o fenoles por medio de CO en presencia de metales nobles, oxígeno o NO_x . Acerca de los procedimientos de preparación de carbonatos de diarilo o dialquilo véase también la "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6ª edición, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

Para la invención, ninguna parte significativa se realiza de la manera en que se ha preparado el carbonato.

- 45 Los ejemplos de carbonatos adecuados comprenden carbonatos alifáticos, aromáticos/alifáticos o aromáticos tales como carbonato de etileno, carbonato de 1,2- o 1,3-propileno, carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, carbonato de dixililo, carbonato de dinaftilo, carbonato de etilo fenilo, carbonato de dibencilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de di-n-propilo, carbonato de di-n-butilo, carbonato de diisobutilo, carbonato de dipentilo, carbonato de dihexilo, carbonato de diciclohexilo, carbonato de diheptilo, carbonato de dioctilo, carbonato de didecilo o carbonato de didodecilo.

Los ejemplos de carbonatos en los que n es mayor que 1 comprenden dicarbonatos de dialquilo, tales como dicarbonato de di(terc-butilo), o tricarbonatos de dialquilo tales como tricarbonato de di(terc-butilo).

5 Se da preferencia al uso de carbonatos alifáticos, especialmente aquellos en los que los radicales comprenden de 1 a 5 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de di-n-propilo, carbonato de di-n-butilo o carbonato de diisobutilo. Un carbonato aromático preferido es el carbonato de difenilo.

Los carbonatos orgánicos se hacen reaccionar con al menos un alcohol alifático, cicloalifático que contiene exactamente 2 grupos OH, o con mezclas de dos o más alcoholes diferentes.

10 Los ejemplos de compuestos adecuados (c1b) que tienen 2 grupos OH comprenden etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2- o 1,3-ciclopentanodiol, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.
15 Son compuestos preferidos (c1b) 1,2- y 1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol.

La reacción del fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol o la mezcla de alcohol, tiene lugar, en general, con la eliminación de cloruro de hidrógeno; la reacción de los carbonatos con el alcohol o la mezcla de alcohol, para proporcionar el diol de policarbonato, tiene lugar con la eliminación del alcohol monofuncional o el fenol de la molécula de carbonato.

20 Los dioles de policarbonato formadas por el procedimiento descrito se terminan después de la reacción, es decir, sin modificación adicional, con grupos hidroxilo y con grupos carbonato o grupos cloruro de carbamoilo. Los mismos se disuelven fácilmente en una diversidad de disolventes.

Son ejemplos de dichos disolventes hidrocarburos aromáticos y/o (ciclo)alifáticos y mezclas de los mismos, hidrocarburos halogenados, cetonas, ésteres y éteres.

25 Se da preferencia a los hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos (ciclo)alifáticos, alcanosatos de alquilo, cetonas, alcanosatos de alquilo alcoxilados y mezclas de los mismos.

El compuesto (c) puede comprender además opcionalmente al menos un compuesto (c2) que lleva al menos uno, preferentemente al menos dos grupos reactivos frente a isocianato, preferentemente grupos hidroxilo y al menos uno, preferentemente exactamente un grupo ácido, preferentemente al menos un grupo ácido sulfónico o carboxílico. Se seleccionan compuestos preferidos (c2) entre ácidos 1,1,1-trimetilol-alquilcarboxílicos C₁-C₄, por ejemplo ácido 1,1,1-trimetilolacético, ácido 1,1,1-trimetilolpropanoico, ácido 1,1,1-trimetilolbutírico, ácido cítrico, ácidos 2,2-dimetilol-alquilcarboxílicos C₁-C₄, por ejemplo ácido 2,2-dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilolpropanoico, ácido 2,2-dimetilolbutírico, ácidos 2,2-dimetilol-alquilsulfónicos C₁-C₄, poli-alquilen-C₂-C₃ glicoles que tienen en promedio de 3 a 300 unidades de óxido de alquileo por molécula, en particular polietilenglicol que tiene en promedio (promedio en número) de 3 a 300 unidades de óxido de etileno por molécula y productos de poliadición de óxido de etileno y óxido de propileno que tienen en promedio (promedio en número) de 3 a 300 unidades de óxido de etileno por molécula y una fracción molar de óxido de etileno más alta que la fracción de óxido de propileno.
30
35

El compuesto (c) puede comprender además opcionalmente al menos un compuesto (c3) que lleva exactamente dos grupos reactivos frente a isocianato, preferentemente grupos hidroxilo y ningún grupo funcional adicional.

40 Los ejemplos de compuestos adecuados (c3) que tienen dos grupos OH comprenden etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2- o 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano y 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano. Muy preferentemente son neopentilglicol y 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol.
45

En una realización de la presente invención, los dioles de policarbonato utilizados como compuesto (c) tienen un índice de hidroxilo en el intervalo de 20 a 200 mg de KOH/g, preferentemente en el intervalo de 50 a 180 y mucho más preferentemente en el intervalo de 100 a 160 mg de KOH/g, determinado de acuerdo con la especificación de referencia alemana DIN 53240.

50 En una realización de la presente invención, los dioles de policarbonato utilizados como compuesto (c) tienen un peso molecular P_M en el intervalo de 500 a 3000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 700 a 3000 g/mol y más preferentemente hasta 2000 g/mol.

Una realización de la presente invención comprende sintetizar poliuretano (A) mediante la adición además de al menos un compuesto (d) que lleva al menos uno, preferentemente uno o dos, muy preferentemente exactamente un grupo reactivo frente a isocianato, preferentemente grupos hidroxilo y al menos uno, preferentemente uno o dos
55

grupos (met)acrílicos.

En una realización preferida un compuesto (d) de fórmula general I está presente en la reacción del di- o poliisocianato (a) y di- o poliisocianato adicional (b), si está presente, con compuesto (c).

Se han descrito compuestos de fórmula I anteriormente.

- 5 Los compuestos preferidos (d) llevan uno o más grupos que son reactivos frente a isocianato, preferentemente grupos hidroxilo y uno o más grupos (met)acrilo.

Son compuestos (d1) que llevan un grupo reactivo frente a grupos isocianato y un grupo (met)acrilo el acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxibutilo y acrilato de 2-hidroxipropilo.

- 10 También es posible usar adicionalmente compuestos (d2) con dos o más, preferentemente exactamente dos grupos hidroxilo y dos o más, preferentemente exactamente dos grupos (met)acrílicos.

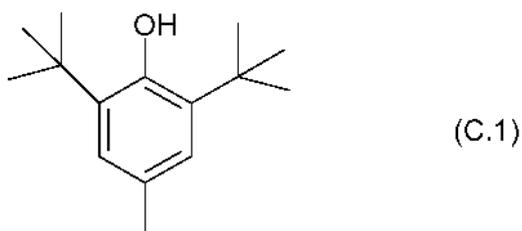
- 15 Son compuestos preferidos (d2) que llevan dos grupos reactivos frente a grupos isocianato los productos de reacción del ácido (met)acrílico con diglicidil éteres, preferentemente diglicidil éteres alifáticos, muy preferentemente productos de reacción de ácido acrílico con diglicidil éter de etilenglicol, diglicidil éter de neopentilenglicol, diglicidil éter de butano-1,4-diol, diglicidil éter de hexano-1,6-diol, diglicidil éter de poli(tetrahidrofurano) o diglicidil éter del ácido ciclohexano-1,4-dimetanol.

Los (met)acrilatos de epoxi obtenidos de este modo son particularmente adecuados como compuestos (d2).

- 20 Como el compuesto (d) de fórmula general I puede usarse un compuesto de fórmula general I que no sea para la preparación del di- o poliisocianato (a) que en promedio comprende de 1 a 10 grupos alofanato y en promedio de 1 a 10 dobles enlaces C-C por molécula. Preferentemente, sin embargo, el compuesto (d) y el compuesto (a2) son idénticos.

La síntesis de poliuretano (A) puede realizarse mediante procedimientos convencionales de la química del poliuretano.

- 25 Las dispersiones acuosas de la presente invención comprenden adicionalmente al menos un inhibidor de la polimerización (C), también denominado inhibidor (C) o estabilizador (C). Los inhibidores de polimerización (C) pueden seleccionarse entre absorbentes de UV y neutralizantes de radicales libres. Los absorbentes de UV convierten la radiación UV en energía térmica. Los absorbentes de UV adecuados incluyen, por ejemplo, oxanilidas, triazinas y benzotriazol (este último obtenible como los productos Tinuvin® de BASF SE), benzofenonas, hidroxibenzofenonas, hidroquinona, monoalquil éteres de hidroquinona tales como por ejemplo monometil éter de hidroquinona (MEHQ). Los neutralizantes de radicales libres se unen a los radicales libres formados como intermedios. Los neutralizantes de radicales libres adecuados incluyen, por ejemplo, aminas estéricamente impedidas conocidas como Estabilizadores de Luz de Amina Impedida (HALS, del inglés *Hindered Amine Light Stabilizers*). Son ejemplos de los mismos 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-terc-butilpiperidina o derivados de las mismas, por ejemplo sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo). Son inhibidores (C) de la polimerización útiles adicionales fenoles sustituidos, en particular fenoles sustituidos con terc-alquilo tales como, por ejemplo,
- 30



- 35 Una realización de la presente invención utiliza una mezcla de dos o más inhibidores de la polimerización (C), por ejemplo un éter de hidroquinona y un fenol sustituido.

Por ejemplo, puede añadirse en total hasta un 15 % en peso, basado en la suma total de (A) y (B), de inhibidor de la polimerización (C), más preferentemente del 0,01 al 1 % en peso.

- 40 Puede añadirse inhibidor de la polimerización (C) durante la síntesis de poliuretano (A) o, posteriormente, por ejemplo en el curso de la dispersión de pigmento (B).

Una realización de la presente invención puede utilizar di- o poliisocianato (a), adicionalmente di- o poliisocianato (b) y compuesto (c) y opcionalmente compuesto de fórmula general I adicional (d) en las siguientes relaciones de peso, cada uno basado en el poliuretano (A) total:

- 45 del 15 % al 70 % en peso, preferentemente del 30 % al 60 % en peso, de di- o poliisocianato (a),

del 0 al 60 % en peso, preferentemente al 20 % en peso, de di- o poliisocianato (b) adicional, del 5 % al 50 % en peso, preferentemente del 30 % al 50 % en peso, del compuesto (c), del 0 al 20 % en peso, preferentemente al 10 % en peso, de compuesto de fórmula general I (d).

Cada % en peso se basa en el poliuretano (A) total.

5 En una realización especialmente preferida los poliuretanos (A) son obtenibles por reacción de

- (a) del 30 al 60 % en peso, de di- o poliisocianato que comprende en promedio de 1 a 10 grupos alofanato y en promedio de 1 a 10 dobles enlaces C-C por molécula, estando cada valor promedio preferentemente basado en el promedio en número, preferentemente un poliisocianato de fórmula (Ia) con
- 10 (b) del 0 % a 20 % en peso, preferentemente del 1 % al 10 de di- o poliisocianato adicional,
- (c1) del 5 % al 50 % en peso, preferentemente del 10 % al 40 % en peso, de al menos un diol de policarbonato con un peso molecular de 500 a 3000 g/mol,
- (c2) del 2 al 20, preferentemente del 5 al 10 % en peso de al menos un compuesto (c2) que lleva al menos un grupo reactivo frente a isocianato y al menos un grupo ácido,
- 15 (c3) del 0,5 al 10, preferentemente del 1 al 5 % en peso de al menos un compuesto (c3) que lleva exactamente dos grupos reactivos frente a isocianato y ningún grupo funcional adicional,
- (d1) del 2 al 20, preferentemente del 5 al 10 % en peso de al menos un compuesto que lleva un grupo reactivo frente a grupos isocianato y un grupo (met)acrílico,
- (d2) del 0,5 al 10, preferentemente del 1 al 5 % en peso de al menos un compuesto (d2) con dos o más grupos hidroxilo y dos o más grupos (met)acrílicos, y
- 20 (e) del 0,5 al 10, preferentemente del 1 al 5 % en peso de al menos una mono- o di-alquilamina-C₁-C₄, que puede llevar opcionalmente grupos hidroxilo, a condición de que la suma sea siempre el 100 % en peso.

Una versión preferida de la presente invención comprende la preparación de poliisocianato (A) haciendo reaccionar no solo di- o poliisocianato (a), di- o poliisocianato (b) adicional y compuesto (c) y opcionalmente compuesto de fórmula general I adicional (d), pero adicionalmente con al menos un alcohol nucleófilo o amina, preferentemente monoalcohol o monoamina, que en cualquier caso puede servir como un terminador y en lo sucesivo en el presente documento se designa terminador (e). Son ejemplos de terminadores (e) adecuados mono- y di-alquilaminas-C₁-C₄, que puede llevar opcionalmente grupos hidroxilo, en particular, dietilamina, 2-aminoetanol y N,N-dietanolamina. Puede usarse hasta un 10 % en peso de terminador (e), a base del poliuretano (A) que se va a sintetizar.

La preparación de poliuretano (A) a partir de di- o poliisocianato (a), di- o poliisocianato adicional (b), compuesto (c) y opcionalmente compuesto de fórmula general I adicional (d) y opcionalmente terminador (e) puede realizarse en una o más etapas. Por ejemplo, pueden hacerse reaccionar en una primera etapa di- o poliisocianato (a), di- o poliisocianato adicional (b) y compuesto (c), preferentemente en ausencia de un catalizador, la reacción se detuvo y después se añadieron de nuevo di- o poliisocianato (b) y compuesto de fórmula general I (d) y opcionalmente terminador (e). También es posible, por ejemplo, hacer reaccionar di- o poliisocianato (a), di- o poliisocianato adicional (b) y compuesto (c) entre sí usando un exceso de di- o poliisocianato adicional (b) y detener la reacción mediante la adición de terminador (e).

En una realización de la presente invención, pueden hacerse reaccionar di- o poliisocianato (a), di- o poliisocianato adicional (b), compuesto (c) y opcionalmente compuesto de fórmula general I adicional (d) y opcionalmente terminador (e) en un disolvente, preferentemente en un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos tales como, por ejemplo, tolueno, acetona o tetrahidrofurano o mezclas de los mismos. En otra realización de la presente invención la reacción de di- o poliisocianato (a), di- o poliisocianato adicional (b), compuesto (c) y opcionalmente compuesto de fórmula general I adicional (d) y opcionalmente terminador (e) se realiza sin el uso de disolvente.

Una realización de la presente invención comprende la reacción de di- o poliisocianato (a), di- o poliisocianato adicional (b) y compuesto (c) y opcionalmente compuesto de fórmula general I adicional (d) y opcionalmente terminador (e) entre sí a temperaturas en el intervalo de 20 °C a 150 °C y preferentemente en el intervalo de 20 a 100 °C.

Para acelerar la reacción del di- o poliisocianato (a), di- o poliisocianato adicional (b), compuesto (c) y opcionalmente compuesto de fórmula general I adicional (d) y opcionalmente terminador (e), pueden usarse uno o más catalizadores, que se eligen ventajosamente entre los catalizadores anteriormente mencionados.

Después de que la reacción de di- o poliisocianato (a), di- o poliisocianato adicional (b), compuesto (c) y opcionalmente compuesto de fórmula general I adicional (d) y opcionalmente terminador (e) ha terminado, el poliuretano (A) puede aislarse, por ejemplo mediante la retirada de materiales de partida no convertidos tales como el di- o poliisocianato (b), el compuesto (c) y opcionalmente compuesto de fórmula general I adicional (d) y opcionalmente terminador (e). Un procedimiento adecuado de retirada de materiales de partida no convertidos, tales como (b) y (c) y opcionalmente (d) y (e) es retirarlos por destilación, preferentemente a presión reducida. Los evaporadores de película delgada son muy en particular adecuados. Preferentemente, el di- o poliisocianato no convertido (b) no se destila.

El peso molecular P_M de los poliuretanos (A) puede estar por ejemplo en el intervalo de 500 a no más de 50 000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 1000 a 30 000 g/mol, más preferentemente en el intervalo de 2000 a 25 000 g/mol y mucho más preferentemente al menos 2000 g/mol, determinado mediante cromatografía de permeación en gel (CPG), por ejemplo.

5 En una realización preferida de la presente invención, el poliuretano (A) no comprende ningún grupo NCO libres.

En una realización adicional de la presente invención, los poliuretanos (A) tienen un contenido de grupos ácido en el intervalo de 0,2 a 3 mol/kg, preferentemente en el intervalo de 0,4 a 2 y más preferentemente en el intervalo de 0,4 a 1,5 mol/kg, en base a la suma de los compuestos (a) a (c) y (d), (e) y/o (f) opcionales.

10 En una realización preferida de la presente invención, el poliuretano (A) presenta una densidad de dobles enlaces de al menos 0,5 mol/kg, preferentemente de al menos 0,7 mol/kg, más preferentemente al menos 1 mol/kg, muy preferentemente al menos 1,2 mol/kg y especialmente preferentemente al menos 1,5 mol/kg. Por lo general, la densidad de dobles enlaces no excede de 5 mol/kg, preferentemente es inferior a 3 mol/kg.

Con la "densidad de dobles enlaces" se entiende la cantidad de grupos acrílico y metacrílico (en suma) en el poliuretano (A).

15 Después de que la reacción de di- o poliisocianato (a), di- o poliisocianato adicional (b) y compuesto (c) y opcionalmente (d) y opcionalmente terminador (e) ha tenido lugar, puede añadirse agua, por ejemplo en una relación de peso de poliuretano (A) a agua en el intervalo de 1:1 a 1:10.

20 Después de que la reacción de di- o poliisocianato (a), di- o poliisocianato adicional (b) y compuesto (c) y opcionalmente (d) y terminador (e) ha tenido lugar, los grupos que comprenden átomos de hidrógeno suficientemente ácidos pueden tratarse con bases para convertirlos en las sales correspondientes. Las bases útiles incluyen, por ejemplo hidróxidos y bicarbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos o los carbonatos de metales alcalinos. Las bases útiles incluyen adicionalmente aminas volátiles, es decir, aminas que tienen un punto de ebullición de hasta 180 °C a presión atmosférica, siendo ejemplos amoníaco, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etanolamina, N-metildietanolamina o trietanolamina. De forma similar, los grupos básicos pueden convertirse con ácidos tales como, por ejemplo, ácidos α -hidroxicarboxílicos o α -aminoácidos o también ácidos α -hidroxisulfónicos en las sales correspondientes.

25 Después de que la reacción de di- o poliisocianato (a), di- o poliisocianato adicional (b) y compuesto (c) opcionalmente (d) y terminador (e) ha tenido lugar, cualquier disolvente orgánico utilizado puede separarse, por ejemplo por destilación.

30 Después de que el poliuretano (A) se ha preparado, se añaden opcionalmente uno o más pigmentos (B) y opcionalmente agua. Es de preferencia establecer un contenido de sólidos en el intervalo del 10 % al 80 %, preferentemente al 65 % y más preferentemente en el intervalo del 30 % al 60 %.

35 La relación de peso de poliuretano (A) a pigmento (B) puede variar dentro de amplios límites. En una realización de la presente invención, la relación de peso de poliuretano (A) a pigmento (B) está en un intervalo de 5:1 a 1:10, preferentemente de 3:1 a 1:8 y más preferentemente de 1:1 a 1:6. Opcionalmente puede estar presente una resina adicional (D) (véase a continuación), en una realización preferida el pigmento (B) se dispersa en presencia de una resina (D) y el poliuretano (A) se mezcla en una etapa posterior.

40 El poliuretano (A) y el pigmento (B) se dispersan posteriormente. La dispersión puede efectuarse en cualquier aparato adecuado para la dispersión. Pueden mencionarse a modo de ejemplo aparatos de agitación tales como por ejemplo los de Skandex. Preferentemente, el poliuretano (A) y el pigmento (B) se dispersan por ejemplo en aparatos de ultrasonidos, homogeneizadores de alta presión, molinos de 2, 3, 4 o 5 rodillos, minimolinos, mezcladores Henschel, molinos de agitación, molinos Ang, molinos de engranajes, molinos de perlas, molinos húmedos, molinos de arena, molinos attritor, molinos coloidales, homogeneizadores ultrasónicos, con agitador Ultra Turrax y, en particular, mediante molienda, por ejemplo en molinos de 2, 3, 4 o 5 rodillos, minimolinos, molinos de agitación, molinos Ang, molinos de engranajes, molinos de perlas, molinos húmedos, molinos de arena, molinos coloidales, molinos de bolas, molinos de bolas específicamente agitadas.

45 El tiempo de dispersión está adecuadamente en el intervalo de 10 minutos a 48 horas, por ejemplo, aunque un tiempo más largo es concebible también. Se da preferencia a un tiempo de dispersión en el intervalo de 15 minutos a 24 horas.

50 Las condiciones de presión y de temperatura durante la dispersión no son generalmente críticas en que, por ejemplo, se ha descubierto que la presión atmosférica es adecuada. En cuanto a las temperaturas, por ejemplo se ha descubierto que son adecuadas temperaturas en el intervalo de 10 °C a 100 °C, preferentemente hasta 90 °C, muy preferentemente hasta 80 °C.

55 El dispersante proporciona una dispersión acuosa de acuerdo con la presente invención. En una realización de la presente invención, las dispersiones acuosas de acuerdo con la presente invención tienen un contenido de sólidos

en el intervalo del 10 % al 80 %, preferentemente hasta el 65 % y más preferentemente en el intervalo del 30 % al 60 %.

5 El diámetro promedio del pigmento (B) opcionalmente al menos parcialmente envuelto por poliuretano (A) está normalmente en el intervalo de 20 nm a 1,5 μ m, preferentemente en el intervalo de 60 a 500 nm y más preferentemente en el intervalo de 60 a 350 nm después de la dispersión y en conexión con la presente invención generalmente significa el promedio en volumen. Los aparatos de medida útiles para determinar el diámetro medio de las partículas incluyen, por ejemplo, los Contadores Coulter, por ejemplo Coulter LS 230.

Cuando se desea usar negro de carbono de acuerdo con la presente invención como pigmento (B), el diámetro de partícula se basa en el diámetro medio de las partículas primarias.

10 Las dispersiones acuosas de acuerdo con la presente invención no comprenden ningún iniciador térmico, es decir, ningún compuesto que tenga una semivida de al menos una hora a 60 °C y se divida en los radicales libres en el procedimiento, siendo ejemplos los peróxidos, hidroperóxidos, peróxido de hidrógeno, persulfatos, compuestos azoicos, tales como por ejemplo azobisisobutironitrilo (AIBN) o derivados de AIBN hidrosolubles, altamente sustituidos, en particular hexasustituidos, derivados de etano o catalizadores redox.

15 En una realización de la presente invención, las dispersiones acuosas de acuerdo con la presente invención comprenden al menos una resina (D), preferentemente un copolímero de estireno-acrilato o un poliuretano, diferente del poliuretano (A).

Los copolímeros de estireno-acrilato son obtenibles, por ejemplo, mediante polimerización por radicales libres que puede comprender como monómeros en forma interpolimerizada

20 (i) al menos un monómero aromático de vinilo, preferentemente seleccionado entre el grupo que consiste en estireno y alfa-metil-estireno, más preferentemente estireno,

(ii) ácido acrílico o ácido metacrílico, preferentemente ácido acrílico, y

(iii) opcionalmente al menos un alquil-C₁-C₈ éster de ácido acrílico o ácido metacrílico, denominado en el presente documento ácido (met)acrílico, preferentemente ácido acrílico,

25 (iv) opcionalmente monómeros distintos de los mencionados en (i) a (iii) que son polimerizables por radicales libres, preferentemente (met)acrilato de 2-hidroxietilo, acrilonitrilo, acrilamida.

Son monómeros (iii) preferidos acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de n-butilo.

30 Dichos copolímeros pueden tener un peso molecular promedio en número P_M, determinado por cromatografía de permeación en gel en THF como disolvente y poliestireno como patrón, de 1000 a 1 500 000.

Normalmente, tienen la siguiente construcción:

monómeros (i): 20-80 % en peso de estireno y/o monómeros de alfa-metilestireno (ii): 1-45 % en peso de ácido acrílico y 0-10 % en peso de ácido metacrílico, y

monómeros (iii): 0-30 % en peso de n-acrilato de butilo, 0-30 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo.

35 Dichos copolímeros son preferentemente obtenibles a través de polimerización en masa y polimerización en emulsión, más preferentemente a través de polimerización en masa.

Son copolímeros de estireno-acrilato preferidos (D) las resinas de HPD Joncryl® obtenibles de BASF.

40 El poliuretano (D) es obtenible, por ejemplo, mediante la reacción de di- o poliisocianato (b) con compuesto (c), pero preferentemente no comprende ningún grupo alofanato. En pigmento (B) preferentemente en particular está envuelto al menos parcialmente por poliuretano (D).

En una realización de la presente invención, las dispersiones acuosas de acuerdo con la presente invención comprenden poliuretano (A) y poliuretano (D) en el intervalo de 10:1 a 1:2 y preferentemente en el intervalo de 8:1 a 1:1 (proporción de peso).

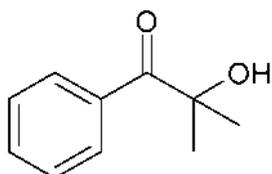
45 En una realización de la presente invención, las dispersiones acuosas de acuerdo con la presente invención comprenden al menos un fotoiniciador (E). El fotoiniciador (E) puede añadirse ya sea antes de la dispersión o, como alternativa, después de la dispersión.

50 Los fotoiniciadores (E) adecuados incluyen, por ejemplo, fotoiniciadores conocidos por un experto en la materia, siendo ejemplos los 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; *Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization*, P.K.T. Oldring (Editores), SITA Technology Ltd,

Londres.

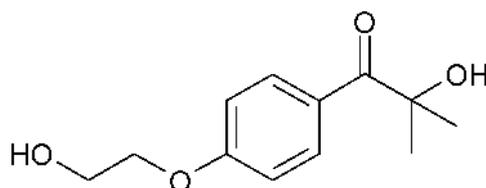
Los fotoiniciadores útiles incluyen, por ejemplo óxidos de mono- u bisacilfosfina como se describe por ejemplo en los documentos EP-A 0 007 508, EP-A 0 057 474, DE-A 196 18 720, EP-A 0 495 751 y EP-A 0 615 980, siendo ejemplos óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato de etilo, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, óxido de benzoína, hidroxiacetofenona, ácido fenilgloxílico y derivados de los mismos o mezclas de los fotoiniciadores mencionados. Como ejemplos pueden mencionarse benzofenona, acetofenona, acetonaftoquinona, valerofenona, hexanofenona, α -fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, 4-morfolinodesoxibenzoína, p-diacetilbenceno, 4-aminobenzofenona, 4-metoxiacetofenona, α -metilantraquinona, terc-butilantraquinona, ésteres antraquinonacarboxílico, benzaldehído, α -tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 10-tioxantenona, 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-diisopropiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona, benzoína, isobutil éter de benzoína, cloroxantenona, tetrahidropiraniol éter de benzoína, metil éter de benzoína, etil éter de benzoína, butil éter de benzoína, isopropil éter de benzoína, metil éter de 7-H-benzoína, benzo[de]antraceno-7-ona, 1-naftaldehído, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, cetona de Michler, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiacetofenona, dimetil cetal de acetofenona, o-metoxibenzofenona, trifenilfosfina, tri-*o*-tolilfosfina, benzo[a]antraceno-7,12-diona, 2,2-dietoxiacetofenona, bencil cetales, tales como bencil dimetil cetal, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, antraquinonas tales como 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-terc-butilantraquinona, 1-cloroantraquinona, 2-amilantraquinona y 2,3-butanodiona.

También son adecuados los fotoiniciadores que no amarillean o que amarillean mínimamente del tipo éster fenilgloxílico, como se describe en el documento DE-A 198 26 712, DE-A 199 13 353 o WO 98/33761. Los fotoiniciadores preferidos (E) incluyen por ejemplo fotoiniciadores que se dividen tras la activación, los denominados α -divisores tales como, por ejemplo, los fotoiniciadores del tipo dialquil bencil cetal tal como, por ejemplo, bencil dimetil cetal. Ejemplos adicionales de α -divisores útiles son los derivados de benzoína, éter de isobutil benzoína, óxidos de fosfina, especialmente óxidos de mono- y bisacilfosfina, por ejemplo óxido de benzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, α -hidroxialquilacetofenonas, tales como por ejemplo 2-hidroxi-2-metilfenilpropanona (E.1),



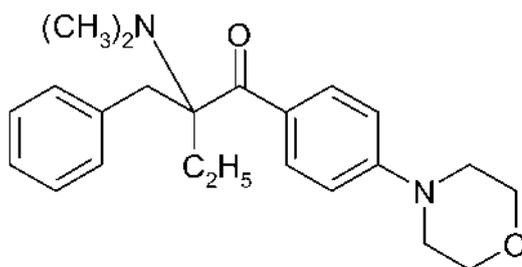
(E.1)

2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona (E.2)



(E.2)

sulfuros de fosfina y 4-dimetilaminobenzoato de etilo y también (E.3)



(E.3)

Los fotoiniciadores preferidos (E) incluyen adicionalmente, por ejemplo, fotoiniciadores de abstracción de hidrógeno, por ejemplo del tipo de los ésteres benzoicos de acetofenonas, antraquinonas, tioxantonas, sustituidas o sin sustituir o de las benzofenonas sustituidas o sin sustituir. Son ejemplos particularmente preferidos isopropiltioxantona, benzofenona, fenil bencil cetona, 4-metilbenzofenona, benzofenonas halometiladas, antrona, 4,4'-bis-N,N-dietilaminobenzofenona, 4-clorobenzofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, antraquinona.

En una realización de la presente invención, se añade suficiente fotoiniciador (E) a dispersiones acuosas de acuerdo con la presente invención de manera que la relación de peso de poliuretano (A) a fotoiniciador (E) esté en un intervalo de 2:1 a 5000:1, preferentemente de 3:1 a 1000:1 y más preferentemente en una relación de peso de 5:1 a 500:1.

- 5 La eficacia de los fotoiniciadores (E) en las dispersiones acuosas de acuerdo con la presente invención puede potenciarse, si se desea, mediante la adición de al menos un agente sinérgico, por ejemplo de al menos una amina, en especial de al menos una amina terciaria. Las aminas útiles incluyen, por ejemplo trietilamina, N,N-dimetiletanolamina, N-metiletanolamina, trietanolamina, amino acrilatos tales como por ejemplo acrilatos de poliéter modificados con amina. Cuando se han utilizado aminas tales como, por ejemplo, aminas terciarias como catalizador
- 10 en la síntesis de poliuretano (A) y no se han retirado después de la síntesis, también es posible que la amina terciaria utilizada como catalizador actúe como un agente sinérgico. Puede añadirse hasta el doble de la cantidad molar de agente sinérgico, sobre la base del fotoiniciador (E) utilizado.

Además, la amina terciaria utilizada para neutralizar grupos ácidos en el poliuretano (A) tales como por ejemplo grupos COOH o grupos SO₃H pueden actuar como agente sinérgico.

- 15 Como aminas orgánicas habituales pueden mencionarse a modo de ejemplo: trietilamina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, tributilamina, dimetilbencilamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina-diamina, N,N,N',N'-tetrametilbutano-1,4-diamina, N,N,N',N'-tetrametilhexano-1,6-diamina, dimetilciclohexilamina, dimetildodecilamina, pentametildipropilentriamina, pentametildietilentriamina, 3-metil-6-dimetilamino-3-azapentol, dimetilaminopropilamina, 1,3-bis-dimetilaminobutano, bis(2-dimetilaminoetil) éter, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina,
- 20 N-ciclohexilmorfolina, 2-dimetilaminoetoxietanol, dimetiletanolamina, metildietanolamina, tetrametilhexametildiamina, dimetilamino-N-metiletanolamina, N-metilimidazol, N-formil-N,N'-dimetilbutildiamina, N-dimetilaminoetilmorfolina, 3,3'-bisdimetilamino-di-n-propilamina y/o diisopropil éter de 2,2'-dipiperazina, dimetilpiperazina, tris(N,N-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, imidazoles tales como 1,2-dimetilimidazol, 4-cloro-2,5-dimetil-1-(N-metilaminoetil)imidazol, 2-aminopropil-4,5-dimetoxi-1-metilimidazol, 1-aminopropil-2,4,5-
- 25 tributilimidazol, 1-aminoetil-4-hexilimidazol, 1-aminobutil-2,5-dimetilimidazol, 1-(3-aminopropil)-2-etil-4-metilimidazol, 1-(3-aminopropil)imidazol y/o 1-(3-aminopropil)-2-metilimidazol.

- Son aminas orgánicas preferidas las alquilaminas que tienen independientemente dos radicales alquilo-C₁ a -C₄ y un radical alquilo o cicloalquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, por ejemplo dimetil-alquilamina-C₄-C₁₅ tal como dimetildodecilamina o dimetil-cicloalquilamina-C₃-C₈. Análogamente son aminas orgánicas preferidas las aminas bicíclicas que pueden comprender opcionalmente un heteroátomo adicional tal como oxígeno o nitrógeno tal como por ejemplo 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano.
- 30

En una realización preferida al menos una amina terciaria que lleva al menos un grupo hidroxilo se usa para neutralizar grupos ácidos en el poliuretano (A), preferentemente N,N-dimetiletanolamina, N,N-dietiletanolamina, N-metildietanolamina, trietanolamina, tripropanolamina o 2-hidroxietil morfolina.

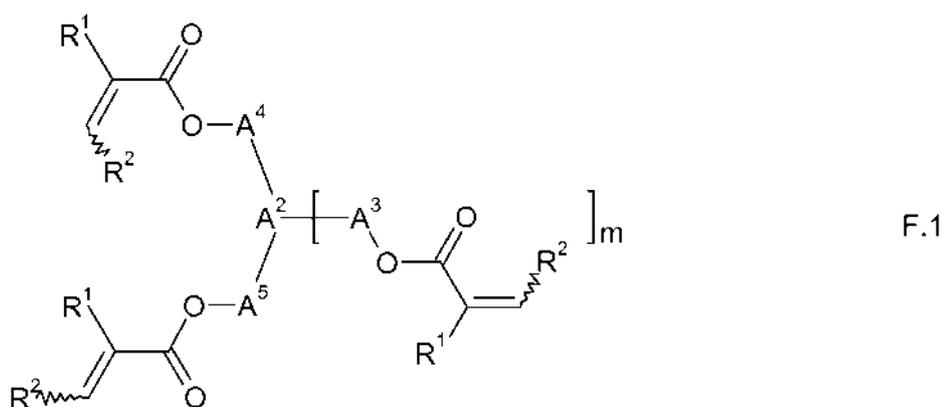
- 35 Para la neutralización de grupos ácidos en el poliuretano (A) en una realización preferida puede usarse un hidróxido de metal alcalino, preferentemente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, muy preferentemente hidróxido de sodio.

- Preferentemente del 20 al 100, muy preferentemente del 50 al 100 % en moles de los grupos ácidos en el poliuretano (A) se neutralizan mediante hidróxido de metal alcalino o aminas terciarias, muy preferentemente mediante hidróxido de metal alcalino o aminas terciarias que llevan al menos un grupo hidroxilo, en especial preferentemente mediante hidróxidos de metales alcalinos.
- 40

A las dispersiones de acuerdo con la presente invención pueden añadirseles uno o más compuestos que tengan dobles enlaces C=C (F), en lo sucesivo en el presente documento también denominados compuestos insaturados (F).

- 45 En el caso más simple, se añaden a las dispersiones acuosas resinas de estireno-acrilato o poliuretanos adicionales, que comprenden opcionalmente dobles enlaces.

Los compuestos insaturados particularmente adecuados (F) incluyen, por ejemplo, compuestos de fórmula general I. Además son compuestos insaturados (F) particularmente adecuados los de fórmula general F.1



donde

R^1 y R^2 son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre hidrógeno y alquilo- C_1 - C_{10} ,

m es un número entero de 0 a 2 y preferentemente 1;

5 A^2 es CH_2 o $-CH_2-CH_2-$ o R^8-CH o para- C_6H_4 cuando $m = 0$, CH , $C-OH$, $C-O-C(O)-CH=CH_2$, $C-O-CO-C(CH_3)=CH_2$, R^8-C o 1,3,5- C_6H_3 cuando $m = 1$, y de carbono cuando $m = 2$;

R^8 se selecciona entre alquilo- C_1 - C_4 , tal como por ejemplo $n-C_4H_9$, $n-C_3H_7$, $iso-C_3H_7$ y preferentemente C_2H_5 y CH_3 o fenilo,

10 A^3 , A^4 y A^5 son los mismos o diferentes y se seleccionan cada uno entre alquilenos- C_1 - C_{20} , tal como por ejemplo $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH(C_2H_5)-$, $-CH(C_6H_5)-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$, $-(CH_2)_8-$, $-(CH_2)_9-$, $-(CH_2)_{10}-$, $-CH(CH_3)-(CH_2)_2-CH(CH_3)-$; cis- o trans-cicloalquilenos- C_4 - C_{10} , tal como por ejemplo cis-1,3-ciclopentilideno, trans-1,3-ciclopentilideno cis-1,4-ciclohexilideno, trans-1,4-ciclohexilideno;

15 alquilenos- C_1 - C_{20} , en cada uno de los cuales desde uno hasta siete átomos de carbono que son cada uno no adyacentes están reemplazados por oxígeno, tal como, por ejemplo, $-CH_2-O-CH_2-$, $-(CH_2)_2-O-CH_2-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-[(CH_2)_2-O]_2-(CH_2)_2-$, $-[(CH_2)_2-O]_3-(CH_2)_2-$;

20 alquilenos- C_1 - C_{20} que está sustituido con hasta 4 grupos hidroxilo y en el que desde uno hasta siete átomos de carbono que son cada uno no adyacentes están reemplazados por oxígeno, tal como, por ejemplo, $-CH_2-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, $-CH_2-O-[CH_2-CH(OH)-CH_2]_2-$, $-CH_2-O-[CH_2-CH(OH)-CH_2]_3-$; arilenos- C_6 - C_{14} , tal como por ejemplo para- C_6H_4 .

25 Son ejemplos particularmente preferidos de compuestos de fórmula general F.I tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano triplemente etoxilado, tri(met)acrilato de pentaeritritol y tetra(met)acrilato de pentaeritritol. Se prefieren aquellos entre los compuestos enumerados que son al menos parcialmente miscibles en agua.

En una realización preferida estos compuestos presentan un coeficiente de reparto $\log P(ow)$ en n -octanol/agua inferior a 3, preferentemente inferior a 2 y muy preferentemente inferior a 1.

30 Preferentemente el cálculo de los valores de $\log P$ se realiza con el programa ACD/PhysChem suite, versión 12.01 de Advanced Chemistry Development, Inc. (ACD/Labs, Ontario, Canadá).

Son representantes adicionales muy útiles de compuestos insaturados (F) di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, (met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol y di(met)acrilato de tripropilenglicol.

35 Son compuestos insaturados preferidos adicionales (F) productos de reacción de ácido (met)acrílico con diglicidil éteres, preferentemente diglicidil éteres aromáticos o alifáticos, muy preferentemente productos de reacción de ácido acrílico con diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de etilenglicol, diglicidil éter de neopentilenglicol, diglicidil éter de butano-1,4-diol, diglicidil éter de hexano-1,6-diol, diglicidil éter de poli(tetrahidrofurano) o diglicidil éter del ácido ciclohexano-1,4-dimetanol.

40 Son representantes adicionales muy útiles de compuestos insaturados (F) los polioles parcialmente o exhaustivamente (met)acrilados tales como por ejemplo trimetilolpropano dimérico parcialmente o exhaustivamente (met)acrilado, trimetiloletano dimérico parcialmente o exhaustivamente (met)acrilado, pentaeritritol dimérico parcialmente o exhaustivamente (met)acrilado.

Por ejemplo, puede añadirse un total de hasta el 100 % en peso, basado en la suma total de (A) y (B), de compuesto insaturado (F), preferentemente hasta el 50 % en peso y más preferentemente hasta el 25 % en peso.

Las dispersiones acuosas de acuerdo con la presente invención son muy útiles como o para la producción de formulaciones para la impresión flexográfica, por fotograbado o por inyección de tinta.

5 Los materiales de sustrato útiles incluyen:

materiales celulósicos tales como papel, cartón, cartulina, madera y derivados de la madera, que pueden estar cada uno lacado o revestido de otro modo,
 materiales metálicos tales como papel de aluminio, láminas o piezas de trabajo compuestas de aluminio, hierro, cobre, plata, oro, cinc o aleaciones de los mismos, que pueden estar cada uno lacado o revestido de otro modo,
 10 materiales de silicato, tales como vidrio, porcelana y cerámica, que pueden estar cada uno revestido, materiales poliméricos de cualquier tipo tal como poliestireno, poliamidas, poliésteres, polietileno, polipropileno, resinas de melamina, poliacrilatos, poliacrilonitrilo, poliuretanos, policarbonatos, cloruro de polivinilo, alcoholes polivinílicos, acetatos de polivinilo, polivinilpirrolidonas y copolímeros correspondientes incluyendo copolímeros de bloque, polímeros biodegradables, por ejemplo, ácido poliláctico y polímeros naturales tales como gelatina,
 15 cuero -tanto natural como artificial- en forma de cuero liso, cuero de napa o cuero de ante.

Los sustratos pueden estar opcionalmente en un estado pretratado y/o revestido previamente en el que, por ejemplo, las láminas o películas pueden tratarse con descarga de plasma o corona, pueden tratarse con llama o pueden revestirse previamente con una imprimación antes de la aplicación.

20 Los plásticos particularmente dignos de resaltar incluyen policarbonato, polietileno, por ejemplo PE, HDPE, LDPE, polipropileno, por ejemplo PP, PP orientado (OPP), PP orientado biaxialmente (BOPP), poliamida, por ejemplo Nylon® y tereftalato de polietileno (PET) o PVC.

Son sustratos preferidos el papel, en particular papel, cartulina, cartón, láminas o películas de poliéster, láminas o películas de polietileno y láminas o películas de polipropileno y también vidrio. Las láminas o películas pueden estar también opcionalmente metalizadas.

25 Las tintas de impresión de acuerdo con la presente invención para procedimientos de impresión pueden comprender adicionalmente mezclas (G) del tipo que son habituales especialmente para tintas de impresión acuosas y en las industrias de la impresión y los revestimientos. Los ejemplos incluyen conservantes tales como por ejemplo 1,2-bencisotiazolin-3-ona (disponible en el mercado como las marcas Proxel de Avecia Lim.) y sus sales de metales alcalinos, glutaraldehído y/o tetrametilolacetilendiurea, Protectols®, antioxidantes, desgasificantes/antiespumantes
 30 tales como, por ejemplo acetilendiolos y acetilendiolos etoxilados, que comprenden normalmente de 20 a 40 moles de óxido de etileno por mol de acetilendiol y pueden también tener al mismo tiempo un efecto dispersante, reguladores de la viscosidad, agentes de flujo, agentes humectantes (por ejemplo tensioactivos humectantes basados en oxo alcoholes o alcoholes grasos etoxilados o propoxilados, copolímeros de bloque de óxido de propileno-óxido de etileno, etoxilatos de ácido oleico o alquilfenoles, sulfatos de alquilfenol éter, alquilpoliglucósidos,
 35 fosfonatos de alquilo, fosfonatos de alquilfenilo, fosfatos de alquilo, fosfatos de alquilfenilo o preferentemente copolímeros de polietersiloxano, especialmente 2-(3-hidroxipropil)heptametiltrisiloxanos alcoxilados, que generalmente comprenden un bloque de 7 a 20 y preferentemente de 7 a 12 unidades de óxido de etileno y un bloque de 2 a 20 y preferentemente de 2 a 10 unidades de óxido de propileno y pueden estar comprendidos en las preparaciones colorantes en cantidades del 0,05 % al 1 % en peso), agentes antisedimentación, mejoradores del lustre, deslizantes, mejoradores de la adhesión, agentes anti-descascarillado, deslustrantes, emulsionantes, estabilizantes, hidrófugos, aditivos de control de la luz, adyuvantes de deslizamiento, ceras, mejoradores de la reología, promotores de la adhesión antiestáticos, bases tales como por ejemplo trietanolamina o ácidos para regular el pH. Cuando estos agentes son una parte constituyente de las presentes tintas de impresión invención para procedimientos de impresión, su cantidad total será generalmente del 2 % en peso y especialmente del 1 % en peso,
 40 basada en el peso de las preparaciones colorantes de la presente invención y especialmente de las tintas de impresión de la presente invención para procedimientos de impresión.
 45 Para ajustar la viscosidad, puede ser necesario añadir un espesante para la tinta de impresión para ajustar la viscosidad.

50 Las tintas de impresión y lacas de la presente invención pueden comprender opcionalmente aditivos y materiales auxiliares adicionales. Son ejemplos de aditivos y materiales auxiliares las cargas tales como carbonato de calcio, hidrato de óxido de aluminio o silicato de aluminio o silicato de magnesio. Las ceras potencian la resistencia a la abrasión y sirven para potenciar la capacidad de deslizamiento.

Son ejemplos, en particular, ceras de polietileno, ceras de polietileno oxidadas, ceras de petróleo o ceras de cerasina. Pueden usarse amidas de ácidos grasos para potenciar la lisura superficial.

55 Los plastificantes sirven para potenciar la elasticidad de la película seca. Son ejemplos los ésteres de ácido ftálico tales como ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de dioctilo, ésteres de ácido cítrico o ésteres de ácido adípico. Pueden usarse auxiliares dispersantes para dispersar los pigmentos. En el caso de las tintas de impresión y las lacas de impresión fluidas de la presente invención, es ventajosamente posible omitir los promotores de la

adhesión, sin excluir por ello el uso de promotores de la adhesión. La cantidad total de todos los aditivos y materiales auxiliares normalmente no excede del 20 % en peso, basada en la suma total de todos los componentes y está preferentemente en el intervalo del 0 % al 10 % en peso.

5 Las tintas de impresión la presente invención para procedimientos de impresión puede comprender un fotoiniciador adicional distinto del fotoiniciador (E) que puede usarse en la preparación de la dispersión acuosa de acuerdo con la presente invención, pero se selecciona entre los fotoiniciadores citados anteriormente. Las tintas de impresión de la presente invención para procedimientos de impresión en una realización de la presente invención tienen una viscosidad dinámica en el intervalo de 3 a 2000 mPa.s, preferentemente de 5 a 1000 mPa.s y más preferentemente de 10 a 500 mPa.s y mucho más preferentemente de 10 a 150 mPa.s, medida a 23 °C de acuerdo con la especificación de referencia alemana DIN 53018.

10 En el caso de las tintas de inyección de tinta la viscosidad es por lo general de 1 a 100 mPas, preferentemente de 2 a 50 y más preferentemente de 3 a 15 mPas.

En el caso de las tintas flexográficas o de fotograbado la viscosidad es por lo general de 10 a 2000 mPas, preferentemente de 30 a 150 mPas.

15 La tensión superficial de las tintas de impresión de la presente invención para procedimientos de impresión en una realización de la presente invención está en el intervalo de 25 a 70 mN/m y especialmente en el intervalo de 30 a 60 mN/m, medida a 25 °C de acuerdo con la especificación de referencia alemana DIN 53993.

El pH de las tintas de impresión de la presente invención para procedimientos de impresión en una realización de la presente invención está en el intervalo de 5 a 10 y preferentemente en el intervalo de 7 a 10.

20 Las tintas de impresión de la presente invención para procedimientos de impresión tienen en conjunto características de rendimiento ventajosas, un buen rendimiento de secado y producen imágenes impresas de alta calidad, es decir, de alto brillo, resplandor y profundidad de sombra y también una alta inalterabilidad al frote en seco, a la luz, al agua y al frote en húmedo, así como una buena resistencia al sellado térmico. Son en particular útiles para la impresión de papel revestido y común, cartón y también cartulina y láminas de PE/PP/PET o películas y vidrio. Es una ventaja particular de las tintas de impresión de la presente invención que sus residuos en los rodillos de impresión y las placas de impresión, ya sea de una operación de impresión anterior o que se han secado de otro modo después de la interrupción de la operación de impresión pueden redisolverse fácilmente por la tinta fresca. Dicha redisolución mejorada es particularmente ventajosa para el procedimiento flexográfico pero no solo para el mismo.

25 Un aspecto adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de tintas de impresión de la presente invención para procedimientos de impresión. El procedimiento de la presente invención para la producción de tintas de impresión para procedimientos de impresión comprende la mezcla de al menos una dispersión acuosa de acuerdo con la presente invención, opcionalmente al menos un pigmento (B), agua y opcionalmente al menos un aditivo (G) entre sí, por ejemplo en una o más etapas.

30 El contenido de agua de las tintas de impresión, preferentemente las tintas de impresión flexográfica de acuerdo con la invención puede ser de al menos el 5 % en peso, preferentemente al menos el 10 %, muy preferentemente al menos el 35 %, más preferentemente al menos el 40 % y especialmente al menos el 50 % en peso.

Las técnicas de mezcla útiles incluyen, por ejemplo, la agitación y la agitación intensiva y también la dispersión, por ejemplo en molinos de bolas o molinos de bolas agitado.

40 El orden de adición cuando se mezcla la dispersión acuosa de acuerdo con la presente invención, agua, opcionalmente (C), opcionalmente (D), opcionalmente (E), opcionalmente (F) y opcionalmente (G), como tal, no es crítico.

45 En consecuencia, es posible, en una versión preferida de la presente invención, sintetizar primero al menos un poliuretano (A), después dispersar con pigmento (B) o una preparación de pigmento y después mezclar con uno o más de los aditivos deseados adicionales (A), (C), (D), (e), (F) y/o (G) y, antes o después de la mezcla, diluir con agua.

Es posible, en una versión de la presente invención sintetizar primero al menos un poliuretano (A), después dispersar con pigmento (B) y después mezclar con uno o más de los aditivos deseados (C), (D), (e), (F) y/o (G) y, antes o después de la mezcla, diluir con agua.

50 En otra versión de la presente invención, se sintetiza (a) al menos un poliuretano (A) y opcionalmente al menos una resina de acrilato de estireno o poliuretano (D), después se mezclan con inhibidor de la polimerización (C) y se dispersan con (B), se diluyen con agua y opcionalmente se mezclan con uno o más de los aditivos deseados (E), (F) y/o (G).

55 Es posible, en una versión adicional muy preferida, sintetizar primero al menos un copolímero de estireno-acrilato (D), después dispersar con pigmento (B) y después mezclar con al menos un poliuretano (A) y también opcionalmente con uno o más de los aditivos deseados (C), (D), (E) y/o (F) y, antes o después de la mezcla, diluir

con agua.

Un aspecto adicional de la presente invención es un procedimiento para imprimir sustratos laminares o peliculares o tridimensionales, preferentemente laminares o peliculares, mediante un procedimiento de impresión distinto de un procedimiento de inyección de tinta usando al menos una tinta de impresión de acuerdo con la presente invención. Una versión preferida del procedimiento de impresión de la invención comprende la impresión de al menos una tinta de impresión de la presente invención sobre un sustrato y después el tratamiento con radiación actínica.

Los procesos de impresión en los que pueden usarse las tintas de impresión de la presente invención son preferentemente la impresión por inyección de tinta, la impresión flexográfica y la impresión por fotograbado, más preferentemente la impresión por fotograbado y la impresión flexográfica y muy preferentemente la impresión flexográfica.

En una realización preferida de la presente invención, la impresión flexográfica puede efectuarse por ejemplo mediante la impresión del sustrato opcionalmente pretratado que se va a revestir con tintas de impresión diferentemente pigmentadas de la presente invención sucesivamente en estaciones de impresión individuales. Entre las estaciones de impresión individuales es de preferencia que se produzca un secado al menos parcial y más preferentemente un secado completo. "Secado completo" significa una superficie que está seca al tacto.

El secado parcial aumenta preferentemente la viscosidad de la capa de tinta impresa sobre el sustrato a través de la evaporación de al menos parte del diluyente de la capa de tinta hasta una viscosidad mayor que una viscosidad de una segunda tinta que se aplica sobre dicha primera capa de tinta en una estación de impresión posterior separada de la primera estación de impresión, hasta una viscosidad que sea suficiente para hacer que dicha segunda tinta líquida sea aplicable sobre la primera capa de tinta a medida dicho sustrato se transporta entre dichas estaciones de impresión. Este aumento de la viscosidad se realiza mediante el uso de disolventes fugitivos en las tintas de impresión.

Por tanto, en un procedimiento de este tipo la capa de tinta depositada o aplicada en cada estación de impresión no se seca antes de que la siguiente capa de tinta se deposite sobre la misma para producir un efecto colorístico o visual.

Las estaciones de impresión individuales más las estaciones de secado se disponen preferentemente alrededor de un rodillo central, pero también es posible transportar el sustrato a cada estación de impresión individual a través de cambiadores de la dirección sobre un rodillo en cada caso.

En una realización muy preferida de la impresión de la presente invención, preferentemente la impresión flexográfica puede efectuarse mediante

- a) la impresión del sustrato opcionalmente pretratado con una primera tinta de impresión pigmentada en una primera estación de impresión,
- b) seguida del secado, al menos parcial, preferentemente completo de la capa de impresión obtenida de este modo,
- c) opcionalmente la repetición de las etapas a) y b) con tintas de impresión diferentemente pigmentadas,
- d) seguida del curado definitivo de la capa de impresión o capas de impresión obtenidas de este modo con la ayuda de un haz de electrones o radiación actínica.

En la etapa d) el curado por haz de electrones se produce en caso de que las tintas de impresión no comprendan ningún fotoiniciador.

En la etapa d) el curado por radiación actínica se produce en caso de las tintas de impresión comprendan al menos un fotoiniciador.

Preferentemente, la etapa c) se repite de una a diez veces.

La imagen final impresa después del paso a través de todas las estaciones de impresión se secó y se curó por haz de electrones o UV hasta su finalización.

Un procedimiento de impresión flexográfica preferido se describe en el documento WO 03/070464 A1, preferentemente de la página 4, línea 26 a la página 19, línea 13, que se incorpora en el presente documento por referencia.

También es posible que la imagen impresa final después del paso a través de todas las estaciones de impresión se seque, se almacene, por ejemplo, sobre el rodillo o en una pila y se someta a un curado por haz de electrones o UV después del almacenamiento.

El espesor de la capa seca en la que las tintas de impresión de la presente invención se aplican al sustrato difiere con cada procedimiento de impresión y normalmente puede ser de hasta 20 μ m, preferentemente en el intervalo de 0,1 a 8 μ m, más preferentemente en el intervalo de 0,2 a 7 μ m, incluso más preferentemente en el intervalo de 1 a 5 μ m y en particular en el intervalo de 1 a 4 μ m. Son espesores de capa de tinta de impresión típicos de 1 a 8 μ m

para la impresión flexográfica, 1-4 μ m para la impresión offset, 1-12 μ m para la impresión por fotograbado.

Las tintas de impresión de la presente invención para procedimientos de impresión son curables por radiación actínica. La radiación actínica que tiene un intervalo de longitud de onda de 200 nm a 700 nm es útil, por ejemplo. La radiación actínica que tiene una energía en el intervalo de 30 mJ/cm² a 2000 mJ/cm² es útil, por ejemplo. La radiación actínica puede aplicarse ventajosamente de manera continua o en forma de destellos, por ejemplo.

Una realización preferida de la presente invención comprende efectuar el curado de las tintas de impresión por medio de radiación de electrones en dispositivos de destello de electrones adecuados, por ejemplo a una energía en el intervalo de 50 a 300 keV, preferentemente de 90 a 200 keV. Una de las ventajas de realizar el curado por medio de radiación de electrones es que las tintas de impresión curadas de este modo generalmente son más resistentes a la fricción que las tintas de impresión curadas por luz UV.

Cuando el curado se efectúa por medio de radiación de electrones, la tinta de impresión de la presente invención preferentemente no comprende ningún fotoiniciador (E). Esto tiene la ventaja de que ningún constituyente del fotoiniciador capaz de migrar permanece en el recubrimiento que se ha formado mediante irradiación. Esto es particularmente ventajoso cuando los revestimientos están destinados al contacto con alimentos.

La distancia de los dispositivos de destello de electrones a la superficie de impresión es de entre 1 y 100 $^{\circ}$ cm, preferentemente de 2 a 50 $^{\circ}$ cm.

Se apreciará que también es posible usar dos o más fuentes de radiación para el curado con el fin de conseguir la dosis de radiación requerida para el curado óptimo.

En una realización de la presente invención, los materiales sustrato después de la impresión y antes del tratamiento con radiación actínica pueden intersecarse, por ejemplo térmicamente o con radiación IR. Son ejemplos de condiciones adecuadas las temperaturas que oscilan dependiendo del sustrato de 30 a 120 $^{\circ}$ C durante un período de 1 segundo a 24 horas, preferentemente de uno hasta 1 min, más preferentemente de hasta 30 s. La radiación IR útil incluye, por ejemplo la radiación IR en una región de onda por encima de 800 nm. Los aparatos de intersecado útiles incluyen, por ejemplo, armarios de secado incluyendo armarios de secado al vacío para intersecado térmico y también lámparas de IR.

De forma similar, el calor desprendido tras la aplicación de radiación actínica puede tener un efecto de intersecado.

Las tintas de impresión de la presente invención y las impresiones obtenidas usando tintas de impresión de la invención, sin embargo, también son curables térmicamente, con o sin la acción de radiación actínica. Por ejemplo, las impresiones obtenidas usando tintas de impresión de la invención pueden fijarse por secado a de 25 a 150 $^{\circ}$ C, preferentemente de 40 a 120 $^{\circ}$ C, más preferentemente de 60 a 90 $^{\circ}$ C.

En una realización preferida, la irradiación también puede realizarse con exclusión de oxígeno o atmósfera empobrecida en oxígeno, por ejemplo a una presión parcial de oxígeno inferior a 18 kPa, preferentemente inferior a 5 kPa, más preferentemente inferior a 1 kPa, incluso más preferentemente inferior a 1000 ppm de oxígeno y en particular inferior a 500 ppm de oxígeno o en atmósfera de gas inerte. Son gases inertes útiles preferentemente el nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono, vapor de agua o gases de combustión. La presión parcial de oxígeno también puede reducirse mediante la reducción de la presión ambiente.

Una realización preferida de la presente invención comprende una primera etapa de dispersar al menos un poliuretano (A) de la presente invención y al menos un pigmento (B) para formar inicialmente un concentrado de pigmento que en una segunda etapa después se mezcla por adición de un copolímero de estireno-acrilato, como se describe en (G), como aglutinante no curable por radiación para formar una tinta de impresión simple. Esto después puede mezclarse en una tercera etapa mediante la adición de los componentes (C), (D), (F) y/o (G) para formar la tinta de impresión real que en una cuarta etapa se aplica al sustrato deseado y en una quinta etapa se cura por haz de electrones.

También es posible, en una primera etapa, mediante la dispersión de al menos un copolímero de estireno-acrilato como se describe en (G) y al menos un pigmento (B), producir inicialmente un concentrado de pigmento que en una segunda etapa después se mezcla para formar una tinta de impresión simple mediante la adición de al menos un poliuretano (A) de la presente invención. Esta tinta de impresión simple después puede mezclarse en una tercera etapa, mediante la adición de los componentes (C), (D), (F) y/o (G), para formar la tinta de impresión real que en una cuarta etapa se aplica al sustrato deseado y en una quinta etapa se cura por haz de electrones.

En una realización adicional de la presente invención, pueden combinarse dos o más y preferentemente tres o más diferentes tintas de impresión de la presente invención para procedimientos de impresión en conjuntos, en cuyo caso las diferentes tintas de impresión de acuerdo con la presente invención comprenden cada una diferentes pigmentos que tienen cada uno un color diferente.

Un procedimiento para producir pigmentos al menos parcialmente envueltos de acuerdo con la presente invención se ha descrito anteriormente y análogamente forma parte de la materia objeto de la presente invención.

Pueden conseguirse pigmentos al menos parcialmente envueltos de acuerdo con la presente invención por ejemplo a partir de dispersiones acuosas de acuerdo con la presente invención por retirada de agua, por ejemplo mediante secado, secado por congelación, filtración o una combinación de los mismos.

5 Los pigmentos al menos parcialmente envueltos de acuerdo con la presente invención son particularmente útiles para la producción de tintas de impresión para procedimientos de impresión.

La presente invención proporciona adicionalmente poliuretanos (A) preparadas mediante la reacción de

- 10 (a) del 15 % al 70 % en peso, preferentemente del 30 % al 60 % en peso, de di- o poliisocianato que comprende en promedio de 1 a 10 grupos afofanato y en promedio de 1 a 10 dobles enlaces C-C por molécula, y
 (b) opcionalmente del 0 % al 60 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso, de di- o poliisocianato adicional,
 (c) del 5 % al 50 % en peso de compuestos que tienen al menos un grupo reactivo al isocianato, que comprenden al menos un diol de policarbonato con un peso molecular de 500 a 3000 g/mol, y opcionalmente
 (d) al menos un compuesto de fórmula general I.

Los % en peso se basan todos en el poliuretano (A) total de la presente invención.

15 En una realización preferida de la presente invención, el poliuretano (A) presenta una densidad de dobles enlaces de al menos 0,5 mol/kg, preferentemente de al menos 0,7 mol/kg, más preferentemente al menos 1 mol/kg, muy preferentemente al menos 1,2 mol/kg y especialmente preferentemente al menos 1,5 mol/kg. Por lo general, la densidad de dobles enlaces no excede de 5 mol/kg, preferentemente es inferior a 3 mol/kg.

20 La densidad de dobles enlaces se puede determinar por ejemplo mediante la determinación del índice de yodo de hidrogenación y por espectroscopía de RMN ¹H.

Para mejorar la durabilidad del poliuretano (A) de la presente invención, se mezcla con al menos un inhibidor de la polimerización (C) durante o inmediatamente después de la síntesis.

Un procedimiento para la producción de poliuretanos (A) de acuerdo con la presente invención se ha descrito anteriormente y análogamente forma parte de la materia objeto de la presente invención.

25 Los poliuretanos (A) de acuerdo con la presente invención son particularmente útiles para la producción de tintas de impresión de acuerdo con la presente invención y para la producción de dispersiones acuosas de acuerdo con la presente invención.

La invención se ilustra mediante ejemplos de trabajo.

Preliminares generales:

30 El contenido de NCO en cada caso se controló mediante valoración de acuerdo con la especificación de referencia alemana DIN 53185.
 El grado de envolvimiento de los pigmentos de acuerdo con la presente invención se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión usando la técnica de fractura por congelación.

35 Contenido de sólidos: los % en el ámbito de la presente invención son todos % en peso. Los contenidos de sólidos en el ámbito de la presente invención se determinan todos por secado a 150 °C durante 30 minutos. La viscosidad dinámica en cada caso se determinó a temperatura ambiente.

Ejemplo comparativo 1:

40 En un vaso de reacción equipado con un agitador mecánico se proporcionaron 48 partes de un poliéster alifático con grupo funcional dihidroxi Lupraphen® 8007, 11 partes de neopentilglicol, 35 partes de ácido nimetilolpropiónico, 0,4 partes de 2,6 Di-t-butil-p-cresol, 0,2 partes 4-metoxifenol, 238 partes de un poliisocianato de fórmula (Ia) Laromer® LR 9000 (disponible en el mercado de BASF SE, Ludwigshafen), 18 partes de diisocianato de hexametileno, 0,4 partes de BorchKat®24 (carboxilato de bismuto, disponible de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania) y 350 partes de acetona. La mezcla de reacción se homogeneizó y se calentó hasta 80 °C. La reacción se realizó durante 8 horas a 80 °C y se interrumpió añadiendo 22 partes de dietanolamina en 22 partes de acetona a un contenido de
 45 NCO prepolimérico residual del 1,23 %. La reacción se agitó durante 20 min a 80 °C. Para una duración de 10 min se proporcionaron 26 partes de trietilamina en 26 partes de acetona a la mezcla de reacción. Durante 30 minutos adicionales se proporcionaron 850 partes de agua desionizada a la solución polimérica y, posteriormente, la acetona se extrajo al vacío durante 1,5 horas. Se determinó que la viscosidad de la dispersión translúcida era de 745 mPa s a un contenido de sólidos dado del 35,1 % en peso.

50 Ejemplo comparativo 2:

En un vaso de reacción equipado con un agitador mecánico se proporcionaron 75 partes de un poliéster parcialmente cicloalifático con grupo funcional dihidroxi Lupraphen® VP 9327, 10 partes de neopentilglicol, 32 partes

de ácido dimetilolpropiónico, 0,3 partes de 2,6 di-t-butil-p-Cresol, 0,2 partes de 4-metoxifenol, 217 partes de un poliisocianato de fórmula (Ia) Laromer® LR 9000 (disponible en el mercado de BASF SE, Ludwigshafen), 16 partes de diisocianato de hexametileno, 0,4 partes de BorchKat®24 (carboxilato de bismuto, disponible de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania) y 350 partes de acetona. La mezcla de reacción se homogeneizó y se calentó hasta 80 °C. La reacción se realizó durante 8 horas a 80 °C y se interrumpió añadiendo 20 partes de dietanolamina en 20 partes de acetona a un contenido de NCO prepolimérico residual del 1,12 %. La reacción se agitó durante 20 min a 80 °C. Para una duración de 10 min se proporcionaron 24 partes de trietilamina en 24 partes de acetona a la mezcla de reacción. Durante 30 minutos adicionales se proporcionaron 850 partes de agua desionizada a la solución polimérica y, posteriormente, la acetona se extrajo al vacío durante 1,5 horas. Se determinó que la viscosidad de la dispersión translúcida era de 175 mPa s a un contenido de sólidos dado del 31,8 % en peso.

Ejemplo comparativo 3:

En un vaso de reacción equipado con un agitador mecánico se proporcionaron 108 partes de un poliéster parcialmente aromático con grupo funcional dihidroxi Lupraphen® VP 9184, 16 partes de ciclohexano dimetanol, 40 partes de ácido dimetilolpropiónico, 0,4 partes de 2,6 di-t-butil-p-cresol, 0,2 partes de 4-metoxifenol, 265 partes de un poliisocianato de fórmula (Ia) Laromer® LR 9000 (disponible en el mercado de BASF SE, Ludwigshafen), 20 partes de diisocianato de hexametileno, 0,5 partes de BorchKat®24 (carboxilato de bismuto, disponible de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania) y 450 partes de acetona. La mezcla de reacción se homogeneizó y se calentó hasta 80 °C. La reacción se realizó durante 8 horas a 80 °C y se interrumpió añadiendo 25 partes de dietanolamina en 30 partes de acetona a un contenido de NCO prepolimérico residual del 1,11 %. La reacción se agitó durante 20 min a 80 °C. Para una duración de 10 min se proporcionaron 30 partes de trietilamina en 30 partes de acetona a la mezcla de reacción. Durante 30 minutos adicionales se proporcionaron 1000 partes de agua desionizada a la solución polimérica y, posteriormente, la acetona se extrajo al vacío durante 1,5 horas. Se determinó que la viscosidad de la dispersión translúcida era de 375 mPa s a un contenido de sólidos dado del 35,7 % en peso.

Ejemplos de acuerdo con la invención:

Ejemplo 1:

En un vaso de reacción equipado con un agitador mecánico se proporcionaron 109 partes de un policarbonato alifático con grupo funcional dihidroxi Oxymer® M112 de Perstorp, 12 partes de neopentilglicol, 39 partes de ácido dimetilolpropiónico, 0,4 partes de 2,6 di-t-butil-p-Cresol, 0,2 partes de 4-metoxifenol, 268 partes de un poliisocianato de fórmula (Ia) Laromer® LR 9000 (disponible en el mercado de BASF SE, Ludwigshafen), 20 partes de diisocianato de hexametileno, 0,5 partes de BorchKat®24 (bismuto carboxilato, disponible de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania) y 450 partes de acetona. La mezcla de reacción se homogeneizó y se calentó hasta 80 °C. La reacción se realizó durante 8 horas a 80 °C y se interrumpió añadiendo 27 partes de dietanolamina en 30 partes de acetona a un contenido de NCO prepolimérico residual del 1,18 %. La reacción se agitó durante 20 min a 80 °C. Para una duración de 10 min se proporcionaron 30 partes de trietilamina en 30 partes de acetona a la mezcla de reacción. Durante 30 min adicionales se añadieron 1000 partes de agua desionizada a la solución polimérica y, posteriormente, la acetona se extrajo al vacío durante 1,5 horas. Se determinó que la viscosidad de la dispersión translúcida era de 800 mPa s a un contenido de sólidos dado del 29,1 % en peso.

Ejemplo 2:

En un vaso de reacción equipado con un agitador mecánico se proporcionaron 104 partes de un policarbonato alifático con grupo funcional dihidroxi Oxymer® M112 de Perstorp, 9 partes de neopentilglicol, 40 partes de ácido dimetilolpropiónico, 8 partes de Laromer® LR 8765 (acrilato de epoxi a base de diacrilato de 1,4-butanodiolbis[oxi(2-hidroxi-3,1-propanodiol)], disponible en el mercado de BASF SE, Ludwigshafen), 0,4 partes de 2,6 Di-t-butil-p-cresol, 0,2 partes de 4-metoxifenol, 268 partes de un poliisocianato Laromer® LR 9000 (disponible en el mercado de BASF SE, Ludwigshafen), 20 partes de diisocianato de hexametileno, 0,5 partes de BorchKat®24 (carboxilato de bismuto, disponible de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania) y 450 partes de acetona. La mezcla de reacción se homogeneizó y se calentó hasta 80 °C. La reacción se realizó durante 8 horas a 80 °C y se interrumpió añadiendo 27 partes de dietanolamina en 30 partes de acetona a un contenido de NCO prepolimérico residual del 1,24 %. La reacción se agitó durante 20 min a 80 °C. Para una duración de 10 min se proporcionaron 30 partes de trietilamina en 30 partes de acetona a la mezcla de reacción. Durante 30 min adicionales se añadieron 1000 partes de agua desionizada a la solución polimérica y, posteriormente, la acetona se extrajo al vacío durante 1,5 horas. Se determinó que la viscosidad de la dispersión translúcida era de 260 mPa s a un contenido de sólidos dado del 31,8 % en peso.

Ejemplo 7:

En un vaso de reacción equipado con un agitador mecánico se proporcionaron 150 partes de un policarbonato alifático con grupo funcional dihidroxi Ravecarb® 107 de Enichem, 9 partes de neopentilglicol, 40 partes de ácido dimetilolpropiónico, 0,4 partes de 2,6 Di-t-butil-p-Cresol, 0,2 partes de 4-metoxifenol, 233 partes de un poliisocianato de fórmula (Ia) Laromer® LR 9000 (disponible en el mercado de BASF SE, Ludwigshafen), 17 partes de diisocianato de hexametileno, 0,5 partes de BorchKat®24 (carboxilato de bismuto, disponible de OMG Borchers GmbH,

Langenfeld, Alemania) y 450 partes de acetona. La mezcla de reacción se homogeneizó y se calentó hasta 80 °C. La reacción se realizó durante 8 horas a 80 °C y se interrumpió añadiendo 25 partes de dietanolamina en 30 partes de acetona a un contenido de NCO prepolimérico residual del 1,13 %. La reacción se agitó durante 20 min a 80 °C. Para una duración de 10 min se proporcionaron 30 partes de trietilamina en 30 partes de acetona a la mezcla de reacción. Durante 30 min adicionales se añadieron 800 partes de agua desionizada a la solución polimérica y, posteriormente, la acetona se extrajo al vacío durante 1,5 horas. Se determinó que la viscosidad de la dispersión translúcida era de 1,070 mPa s a un contenido de sólidos dado del 42,2 % en peso.

Ejemplo 3:

En un vaso de reacción equipado con un agitador mecánico se proporcionaron 138 partes de un policarbonato alifático con grupo funcional dihidroxi PM2000 de UBE, 7 partes de neopentilglicol, 40 partes de ácido dimetilolpropiónico, 7 partes de Laromer® LR 8765 (acrilato de epoxi a base de diacrilato de 1,4-butanodiol-bis[oxi(2-hidroxi-3,1-propanodiol)], disponible en el mercado de BASF SE, Ludwigshafen), 0,4 partes de 2,6 Di-t-butil-p-Cresol, 0,2 partes de 4-metoxifenol, 239 partes de un poliisocianato de fórmula (Ia) Laromer® LR 9000 (disponible en el mercado de BASF SE, Ludwigshafen), 18 partes de diisocianato de hexametileno, 0,5 partes de BorchKat®24 (carboxilato de bismuto, disponible de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania) y 450 partes de acetona. La mezcla de reacción se homogeneizó y se calentó hasta 80 °C. La reacción se realizó durante 8 horas a 80 °C y se interrumpió añadiendo 16 partes de monoetanolamina en 30 partes de acetona a un contenido de NCO prepolimérico residual del 1,20 %. La reacción se agitó durante 20 min a 80 °C. Para una duración de 10 min se proporcionaron 30 partes de trietilamina en 30 partes de acetona a la mezcla de reacción. Durante 30 minutos adicionales se añadieron 900 partes de agua desionizada a la solución polimérica y, posteriormente, la acetona se extrajo al vacío durante 1,5 horas. Se determinó que la viscosidad de la dispersión translúcida era de 980 mPa s a un contenido de sólidos dado del 37,1 % en peso.

Ejemplo 4:

En un vaso de reacción equipado con un agitador mecánico se proporcionaron 74 partes de un policarbonato alifático con grupo funcional dihidroxi Oxymer® M112 de Perstorp, 7 partes de neopentilglicol, 32 partes de ácido dimetilolpropiónico, 5 partes de Laromer® LR 8765 (acrilato de epoxi a base de diacrilato de 1,4-butanodiol-bis[oxi(2-hidroxi-3,1-propanodiol)], disponible en el mercado de BASF SE, Ludwigshafen), 13 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 0,4 partes de 2,6 Di-t-butil-p-Cresol, 0,2 partes de 4-metoxifenol, 203 partes de un poliisocianato de fórmula (Ia) Laromer® LR 9000 (disponible en el mercado de BASF SE, Ludwigshafen), 15 partes de diisocianato de hexametileno, 0,5 partes de BorchKat®24 (carboxilato de bismuto, disponible de OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania) y 350 partes de acetona. La mezcla de reacción se homogeneizó y se calentó hasta 80 °C. La reacción se realizó durante 8 horas a 80 °C y se interrumpió añadiendo 17 partes de dietanolamina en 30 partes de acetona a un contenido de NCO prepolimérico residual del 0,97 %. La reacción se agitó durante 20 min a 80 °C. Para una duración de 10 min se proporcionaron 24 partes de trietilamina en 30 partes de acetona a la mezcla de reacción. Durante 30 minutos adicionales se añadieron 700 partes de agua desionizada a la solución polimérica y, posteriormente, la acetona se extrajo al vacío durante 1,5 horas. Se determinó que la viscosidad de la dispersión translúcida era de 6,540 mPa s a un contenido de sólidos dado del 38,5 % en peso.

Ejemplo 5:

En un vaso de reacción equipado con un agitador mecánico se proporcionaron 104 partes de un policarbonato alifático con grupo funcional dihidroxi Oxymer® M112 de Perstorp, 9 partes de neopentilglicol, 44 partes de ácido dimetilolpropiónico, 7 partes de Laromer® LR 8765 (acrilato de epoxi a base de diacrilato de 1,4-butanodiol-bis[oxi(2-hidroxi-3,1-propanodiol)], disponible en el mercado de BASF SE, Ludwigshafen), 19 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 0,5 partes de 2,6 Di-t-butil-p-cresol, 0,2 partes de 4-metoxifenol, 285 partes de un poliisocianato de fórmula (Ia) Laromer® LR 9000 (disponible en el mercado de BASF SE, Ludwigshafen), 21 partes de diisocianato de hexametileno y 210 partes de acetona. La mezcla de reacción se homogeneizó y se calentó hasta 80 °C y se realizó durante 6 horas a 80 °C y finalmente se interrumpió añadiendo 9 partes de monoetanolamina en 30 partes de acetona a un contenido de NCO prepolimérico residual del 0,91 %. La reacción se agitó durante 20 min a 80 °C. Para una duración de 10 min se proporcionaron 126 partes de una solución acuosa al 10 % en peso que contenía hidróxido de sodio a la mezcla de reacción. Durante 30 minutos adicionales se añadieron 750 partes de agua desionizada a la solución polimérica y, posteriormente, la acetona se extrajo al vacío durante 1,5 horas. Se determinó que la viscosidad de la dispersión translúcida era de 458 mPa s a un contenido de sólidos dado del 36,2 % en peso.

Se fabricó una tinta flexográfica mediante la mezcla del 30 % en peso de un concentrado de pigmento (Irgalith® GLO (BASF SE) al 42,5 %/Joncryl® HPD96E (BASF SE) al 34,0 %/agua al 23,0 %/Foamex® 810 (Evonik) al 0,5 %), el 65 % en peso de una dispersión polimérica preparada en los Ejemplos o Ejemplos Comparativos y el 5 % en peso de una emulsión de cera (JONWAX® 35, BASF SE).

Esta mezcla se diluyó usando una mezcla de concentrado de pigmento/agua = 30/70 hasta que se alcanzó una viscosidad de 20 segundos en una cubeta DIN 4.

ES 2 628 490 T3

La tinta obtenida de este modo se aplicó a LDPE, LDPE transparente y sobre coes-OPP transparente usando K-Bar 0 (4 micrómetros en húmedo) en las diferentes películas. Posteriormente, la impresión se secó en un horno a 60 °C durante 30 s.

- 5 Después del secado las impresiones se curaron por haz de electrones con una unidad de haz de electrones de laboratorio Navarone LA100 de COMET y una dosis de HE de 25 kGy. La tensión de aceleración se fijó a 60 kV, corriente de 10,5 mA, velocidad de alimentación de 3 m/min.

Las impresiones se sometieron a ensayo como se indica a continuación:

Ejemplos:

| | | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 |
|----------------|---|-------|--------|--------|--------|---------|
| Antes del HE | Adhesión de la cinta (secado al aire) (a) | 4 | 4-5 | 4-5 | 3 | 4 |
| Antes del HE | Adhesión de la cinta (1 min, 60 °C) (b) | 5 | 5 | 4-5 | 3 | 4 |
| Antes del HE | Resistencia al rascado (c) | 3 | 2 | 3-4 | 3 | 3 |
| Antes del HE | Arruga (seco) (d) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Antes del HE | Bloqueo (5T/30 °C/24 horas) (R/D) (e) | 5/5 | 5/5 | 4-5/5 | 5/5 | 5/5 |
| Antes del HE | Velocidad de secado (f) | lenta | rápida | ok | ok | ok |
| Antes del HE | Transferencia de tinta (K-lox 400lpi) (g) | ++ | - | - | ok | ok |
| Después del HE | Adhesión de la cinta (secado al aire) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Después del HE | Resistencia al rascado | 2-3 | 4-5 | 3 | 4 | 4 |
| Después del HE | Arruga (húmeda) bajo grifo abierto (h) | 5 | 4 | 5 | 5 | 5 |
| Después del HE | RSC (160 °C/400 N/1 s) (R/D) (i) | 4/4-5 | 3/3 | 5/5 | 5/5 | 5/5 |
| Después del HE | RSC (180 °C/400 N/1 s) (R/D) (j) | | | | 5/5 | 5/5 |
| Después del HE | Húmeda SATRA (2 h almacenada en agua) (k) | | | 200/90 | 200/75 | 200/100 |

Comparativa

| | | EC1 | EC2 |
|----------------|--|-------|--------|
| Antes del HE | Adhesión de la cinta (secado al aire) ^(a) | 1-2 | 4 |
| Antes del HE | Adhesión de la cinta (1 min, 60 °C) ^(b) | 1-2 | 4-5 |
| Antes del HE | Resistencia al rascado ^(c) | 3 | 3 |
| Antes del HE | Arruga (seco) ^(d) | 5 | 5 |
| Antes del HE | Bloqueo (5T/30 °C/24 horas) (R/D) ^(e) | 5/5 | 5/5 |
| Antes del HE | Velocidad de secado ^(f) | lenta | rápida |
| Antes del HE | Transferencia de tinta (K-lox 400lpi) ^(g) | ++ | ++ |
| Después del HE | Adhesión de la cinta (secado al aire) | | 5 |
| Después del HE | Resistencia al rascado | | 4 |
| Después del HE | Arruga (húmeda) bajo grifo abierto ^(h) | | 4-5 |
| Después del HE | RSC (160 °C/400 N/1 s) (R/D) ⁽ⁱ⁾ | | 3/2 |
| Después del HE | RSC (180 °C/400 N/1 s) (R/D) ^(j) | | |
| Después del HE | Húmeda SATRA (2 h almacenada en agua) ^(k) | | |

(continuación)

| | | EC1 | EC2 |
|---|--|-----|-----|
| <p>HE: curado por haz de electrones, RSC: Resistencia al sellado por calor</p> <p>a) <u>Adhesión de la cinta</u>, antes del horno. Se aplica cinta adhesiva sensible a la presión a un área del revestimiento. Se considera que la adhesión es adecuada si no se quita nada de revestimiento por la cinta cuando se retira.</p> <p>b) <u>Adhesión de la cinta</u>, después de 1 minuto a 60 °C. Se aplica cinta adhesiva sensible a la presión a un área del revestimiento. Se considera que la adhesión es adecuada si no se quita nada de revestimiento por la cinta cuando se retira.</p> <p>c) resistencia al <u>Rascado/Rayado</u> después de 1 minuto a 60 °C. Explicación del rascado: rascar 5 veces con la parte superior de una uña sobre el papel de aluminio. Explicación del rayado: rayar 5 veces con una uña plana sobre el papel de aluminio.</p> <p>d) <u>Arruga (seco)</u>. Arrugar 10 veces el papel de aluminio entre las manos y observar el daño</p> <p>e) <u>Bloqueo</u>. Colocar en la parte superior de la superficie tintada (draw-down) seca otro papel de aluminio con el lado sin tratar sobre el lado de tinta. Colocar la superficie tintada (draw-down) en la prensa de laboratorio (Specac) durante 24 horas a 30 °C y 5T de presión.</p> <p>f) <u>Velocidad de secado</u>: Las tintas se aplican de lado a lado a una película de OPP, usando K-bar 1 (6°µm en húmedo). Después de la aplicación, la (diferencia en) la velocidad de secado se evalúa poniendo la yema del dedo a la superficie impresa y registrando el tiempo hasta que esté "seca al tacto".</p> <p>g) <u>Transferencia de tinta</u>: Las tintas se aplican de lado a lado a OPP, usando un dispositivo de ensayo K-lox anilox (400lpi anilox). La diferencia en la fuerza del color entre las diferentes tintas se evalúa y se mide para determinar la transferencia de tinta.</p> <p>h) <u>Arruga (húmedo)</u>. Arrugar 10 veces la lámina entre las manos bajo el grifo de agua corriente abierto y observar el daño</p> <p>i) <u>RSC (160 °C)</u>: Las superficies tintadas (draw-down) se ponen con la cara revestida hacia el lado mate del papel de aluminio. Después el papel de aluminio se pliega. Los "lotes" se colocan en la máquina de engarzado y se calientan los dos lados (160 °C) durante 1 segundo con una presión de 400 N. Los lotes se observan para determinar el daño y la liberación.</p> <p>j) <u>RSC (180 °C)</u>: Las superficies tintadas (draw-down) se ponen con la cara revestida hacia el lado mate del papel de aluminio. Después el papel de aluminio se pliega. Los "lotes" se colocan en la máquina de engarzado y se calientan los dos lados (180 °C) durante 1 segundo con una presión de 400 N. Los lotes se observan para determinar el daño y la liberación.</p> <p>k) <u>Wet SATRA (2 h almacenada en agua)</u>: El material impreso se almacenará en agua (20 °C) durante 2 horas. Las impresiones se retirarán del agua e inmediatamente se someterán a ensayo para determinar la "resistencia al frote húmedo", usando un aparato de ensayo de frote Satra. Las impresiones se someterán a ensayo en hasta 200 frotos. Después de 200 frotos, la cantidad de retirada de tinta se evaluará y se registrará.</p> | | | |

REIVINDICACIONES

1. Poliuretano (A) que es obtenible haciendo reaccionar

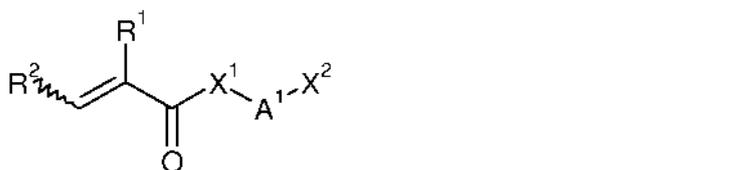
(a) del 15 % al 70 % en peso de di- o poliisocianato que comprende en promedio de 1 a 10 grupos alofanato y en promedio de 1 a 10 dobles enlaces C-C por molécula y, opcionalmente,

5 (b) del 0 % al 60 % en peso de di- o poliisocianato adicional, con

(c) del 5 % al 50 % en peso de compuestos que tienen al menos un grupo reactivo al isocianato, que comprenden al menos un diol de policarbonato con un peso molecular P_M de 500 a 3000 g/mol,

basándose los % en peso en el poliuretano (A) total, a condición de que el total sea del 100 %

10 2. Poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicho di- o poliisocianato (a) se prepara haciendo reaccionar al menos un di- o poliisocianato (a1) con al menos un compuesto de fórmula general I



en la que

R¹ y R² son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre hidrógeno y alquilo-C₁-C₁₀,

X¹ se selecciona entre oxígeno y N-R³,

15 A¹ se selecciona entre alquilenos-C₁-C₂₀ que está sin sustituir o sustituido una vez o múltiples veces con alquilo-C₁-C₄, fenilo o O-alquilo-C₁-C₄, y en el que uno o más grupos CH₂ no adyacente pueden estar reemplazados por oxígeno;

X² se selecciona entre hidroxilo y NH-R³,

R³ es en cada aparición igual o diferente y se selecciona entre hidrógeno, alquilo-C₁-C₁₀ y fenilo.

20 3. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que los dioles de policarbonato (c) satisfacen la fórmula (II)



en la que

25 R⁵ es un radical divalente alifático o cicloalifático, preferentemente alifático, que comprende de 2 a 20 átomos de carbono y

x es un número entero positivo de 2 a 20

30 4. El poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que al menos un compuesto que tiene al menos dos grupos reactivos al isocianato (c) se selecciona entre ácidos 1,1,1-trimetilol-alquilcarboxílicos C₁-C₄, ácido cítrico, ácidos 2,2-dimetilol-alquilcarboxílicos C₁-C₄, ácidos 2,2-dimetilol-alquilsulfónicos C₁-C₄, poli-alquilen-C₂-C₃ glicoles que tienen en promedio de 3 a 300 unidades de óxido de alquilenos-C₂-C₃ por molécula.

5. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 4 en el que los grupos ácidos en el poliuretano (A) están al menos parcialmente neutralizados por al menos una amina terciaria que lleva al menos un grupo hidroxilo o un hidróxido de metal alcalino.

35 6. Dispersiones acuosas que comprenden un pigmento (B), un poliuretano (A) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores y que comprenden adicionalmente al menos un inhibidor de la polimerización (C).

7. Las dispersiones acuosas de acuerdo con la reivindicación 6 que comprenden adicionalmente al menos una resina (D), seleccionada entre el grupo que consiste en copolímeros de estireno-acrilato y poliuretanos.

8. Las dispersiones acuosas de acuerdo con la reivindicación 6 en las que dicha dispersión acuosa comprende al menos un fotoiniciador (E).

40 9. Las dispersiones acuosas de acuerdo con la reivindicación 6 en las que la dispersión acuosa se cura por radiación de electrones en ausencia de un fotoiniciador (E).

10. Tinta de impresión Flexográfica o por fotograbado, que comprende al menos un poliuretano (A) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o al menos una dispersión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9.

45

11. Uso de dispersiones acuosas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9 en un procedimiento de impresión seleccionado entre el grupo que consiste en impresión por inyección de tinta, impresión flexográfica e impresión por fotograbado.
- 5 12. Un procedimiento para la impresión de un sustrato, que comprende la impresión de un sustrato con una tinta de impresión que comprende al menos una dispersión acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9 usando un procedimiento de impresión seleccionado entre el grupo que consiste en impresión por inyección de tinta, impresión flexográfica e impresión por fotograbado.
- 10 13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 en el que el sustrato se selecciona entre el grupo que consiste en papel, cartulina, cartón, láminas o películas de poliéster, láminas o películas de polietileno y láminas o películas de polipropileno, vidrio.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 o 13 en el que la tinta de impresión impresa sobre el sustrato se seca al menos parcialmente antes de que se cure en una etapa final.
15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 en el que, después de secar al menos parcialmente, otra tinta de impresión se imprime sobre la tinta al menos parcialmente seca.
- 15 16. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15 en el que el curado de las tintas de impresión que no comprenden ningún fotoiniciador se efectúa por medio de radiación de electrones en dispositivos de destellos de electrones adecuados usando una energía de 50 a 300 keV.
- 20 17. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15 en el que el curado de las tintas de impresión que comprenden al menos un fotoiniciador se efectúa por medio de radiación actínica que tiene un intervalo de longitud de onda de 200 nm a 700 nm.