

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 560**

51 Int. Cl.:

C09D 11/10 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2013 PCT/US2013/042472**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2013 WO13181068**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2013 E 13797073 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2855608**

54 Título: **Composiciones poliméricas a base de agua para tintas y revestimientos de impresión**

30 Prioridad:

29.05.2012 US 201261652660 P

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

23.11.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl Bosch Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**JHAVERI, SARAV BHARAT y
HSU, CHIEN LU**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 643 560 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

Composiciones poliméricas a base de agua para tintas y revestimientos de impresión

Campo de la invención

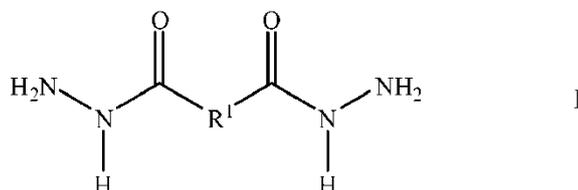
La presente tecnología se refiere en general a composiciones de revestimiento a base de agua para su uso en tintas y revestimientos.

Sumario

En un aspecto, una composición de revestimiento a base de agua incluye una fase continua que comprende agua y un sistema de reticulación doble en el que: el sistema de reticulación doble comprende un polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico; en el que el polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico es una resina soluble en álcali; una policarbodiimida; un polímero de látex con funcionalidad ceto y una dihidrazida y la composición a base de agua experimenta menos del 25 % de aumento de la viscosidad después de 5 días de almacenamiento en un recipiente cerrado en condiciones ambientales. En una realización, el polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico es un copolímero que incluye estireno, metacrilato de metilo, acrilato de butilo y ácido acrílico. En algunas realizaciones, el polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 500 a 100.000 g/mol, de 1.000 a 20.000 g/mol o de 500 a 6.000 g/mol. Cualquiera de las composiciones descritas en el presente documento puede ser un revestimiento transparente o un revestimiento pigmentado tal como una tinta. En algunas realizaciones, las composiciones son tintas.

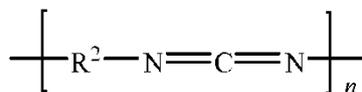
En cualquiera de las realizaciones anteriores, el polímero de látex con funcionalidad ceto incluye acroleína, metacroleína, formilestireno, un compuesto que tiene un grupo (met)acrililo y un grupo ceto (por ejemplo, grupo acetilo) en la molécula o una vinil alquil cetona. Por ejemplo, el polímero de látex con funcionalidad ceto puede incluir diacetona acrilamida, diacetona metacrilamida, acrilato de diacetona, metacrilato de diacetona, (met)acrilato de acetoacetoximetilo, (met)acrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, (met)acrilato de 2-acetoacetoxipropilo, butanodiol-1,4-acrilato-acetilacetato, vinil metil cetona, vinil etil cetona y vinil isobutil cetona, acetoacetato de alilo, acetoacetato de vinilo o vinil acetoacetamida.

En cualquiera de las realizaciones anteriores, el polímero de látex funcionalizado con ceto puede incluir diacetona acrilamida. En cualquiera de las realizaciones anteriores, la dihidrazida es un compuesto de Fórmula I:

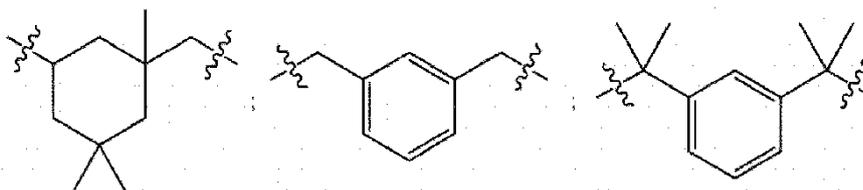


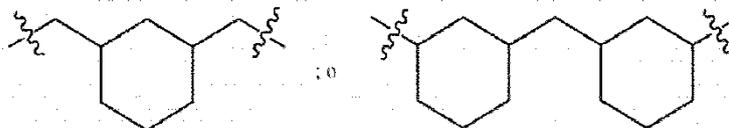
en la que R¹ es alquilenilo, cicloalquilenilo, arilenilo, alquilenarilenilo, alquilenarilalquilenilo, heterociclileno, alquilenheterociclileno, alquilenheterocicilalquilenilo, heteroarilenilo, alquilenheteroarilenilo, o alquilenheteroarilalquilenilo. En diversas realizaciones, R¹ es alquilo. En tales realizaciones, R¹ puede ser un alquilo C₁-C₂₀. En una realización, la dihidrazida es dihidrazida adípica.

En cualquiera de las reivindicaciones anteriores, la policarbodiimida es un compuesto de Fórmula:



en la que: R² es alquilenilo, arilenilo, aralquilenilo, heteroarilenilo, heteroarilalquilenilo, heterociclileno, o heterocicilalquilenilo. En algunas realizaciones, R² es alquilenilo C₁-C₂₀, bencilenilo, fenilenilo, o perhalofenilenilo. En algunas realizaciones, R² es un alquilenilo C₁-C₁₀ o cicloalquilalquilenilo C₁-C₂₀. En algunas realizaciones R² es 2,2,4-trimetilhexametileno:





5 En otro aspecto, un procedimiento para preparar una composición de revestimiento a base de agua incluye mezclar una policarbodiimida con una emulsión soportada en el polímero reticulable para formar una composición de tinta, en la que la composición de tinte comprende un sistema de reticulación doble y la emulsión soportada en el polímero reticulable se prepara mediante un segundo procedimiento que incluye cargar un polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico neutralizado disuelto en agua en un reactor; cargar un (met)acrilato y un monómero estirénico en el reactor; cargar un monómero funcionalizado con ceto disuelto en agua en el reactor; cargar una dihidrazida disuelta en agua en el reactor y cargar una base en el reactor; agitar el polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico neutralizado, el (met)acrilato, el monómero estirénico, el monómero funcionalizado con ceto, la dihidrazida y la base a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficientes para preparar la emulsión soportada en el polímero reticulable. El procedimiento puede incluir además mezclar un pigmento con la emulsión soportada por el polímero reticulable. De acuerdo con algunas realizaciones, el pigmento se mezcla como dispersión de pigmento. Cualquiera de los procedimientos anteriores puede incluir además aplicar la composición de tinta a base de agua a un sustrato y eliminar el agua para formar un sustrato revestido de tinta.

20 En otro aspecto, se proporciona un sustrato revestido con un revestimiento formado a partir de una composición de revestimiento. La composición de revestimiento incluye un polímero de látex funcionalizado con ceto reticulable y una resina de soporte soluble en agua reticulable como se ha descrito anteriormente, donde el sustrato revestido con el revestimiento exhibe una puntuación en la prueba de frotamiento De Sutherland de 4 o más; la prueba de frotamiento De Sutherland incluye frotar el sustrato revestido con el revestimiento con una tela con blanqueador de calidad 5 y un peso de 0,90 kg, durante 15 ciclos a una velocidad N.º 1, en la presencia de Windex® en el revestimiento y el sustrato incluye polietileno. En algunas realizaciones, el revestimiento es una tinta. En algunas realizaciones, el revestimiento exhibe una puntuación en la prueba de frotamiento De Sutherland de 5.

25 **Breve descripción de las figuras**

La Figura 1 es una serie de cinco fotografías (A, B, C, D y E) de tintas impresas que ilustran los diversos niveles de la prueba de frotamiento De Sutherland de 1 a 5, respectivamente.

30 La Figura 2 es una serie de tres fotografías (A, B, y C) de tintas impresas preparadas usando una emulsión funcional de DAAM sin, con 4 % en peso y 6 % en peso de policarbodiimida añadida que ilustra la mejora de la resistencia al frotamiento de izquierda a derecha, de acuerdo con el Ejemplo 4.

La Figura 3A es una fotografía de una película de tinta curada de acuerdo con los ejemplos durante la prueba en prensa de Moser en el tiempo de 0 impresiones después de la detención de la impresión. La Figura 3B es una fotografía de una película de tinta curada de acuerdo con los ejemplos durante la prueba en prensa de Moser después de 10 impresiones.

35 **Descripción detallada**

Como se usa en el presente documento, las siguientes definiciones de términos se aplicarán a menos que se indique lo contrario.

40 En general, "sustituido" se refiere a un grupo, como se definió anteriormente (por ejemplo, un grupo alquilo o arilo) en el cual uno o más enlaces a un átomo de hidrógeno contenido en el mismo se remplazan por un enlace a átomos que no son hidrógeno ni carbono. Los grupos sustituidos también incluyen grupos en los cuales uno o más enlaces a un átomo de carbono(s) o hidrógeno(s) se remplazan por uno o más enlaces, incluyendo enlaces dobles o triples, a un heteroátomo. Por consiguiente, un grupo sustituido será sustituido con uno o más sustituyentes, a menos que se especifique lo contrario. En algunas realizaciones, un grupo sustituido se sustituye con 1, 2, 3, 4, 5, o 6 sustituyentes. Ejemplos de grupos sustituyentes incluyen: halógenos (es decir, F, Cl, Br, e I); hidroxilos; alcoxi, alquenoxi, alquinoxí, ariloxi, aralquiloxi, carbonilos(oxo), carboxilos, ésteres, uretanos, tioles, sulfuros, sulfóxidos, sulfonas, sulfonilos, sulfonilos, sulfonamidas, aminas, isocianatos, isotiocianatos, cianatos, tiocianatos, grupos nitro, nitrilos (es decir, CN) y similares.

50 Los grupos alquilo incluyen grupos alquilo de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 20 átomos de carbono o, en algunas realizaciones, de 1 a 12, 1 a 8, 1 a 6 o 1 a 4 átomos de carbono. Los grupos alquilo además incluyen grupos cicloalquilo. Ejemplos de grupos alquilo de cadena lineal incluyen aquellos con 1 a 8 átomos de carbono tales como grupos metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo y n-octilo. Los ejemplos de grupos alquilo ramificados incluyen, pero no se limitan a, grupos isopropilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, neopentilo, isopentilo y

2,2-dimetilpropilo. Los grupos alquilo sustituidos representativos, se pueden sustituir una o más veces con sustituyentes tales como los enumerados anteriormente. Donde se usa el término haloalquilo, el grupo alquilo está sustituido con uno o más átomos de halógeno.

5 Los grupos cicloalquilo son grupos alquilo cíclicos tales como, pero sin limitarse a, grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo. En algunas realizaciones, el grupo cicloalquilo tiene de 3 a 8 miembros en el anillo, mientras que en otras realizaciones el número de átomos de carbono en el anillo varía de 3 a 5, 3 a 6 o 3 a 7, Los grupos cicloalquilo además incluyen sistemas de anillo monocíclico, bicíclico y policíclico, tales como, por ejemplo grupos cicloalquilo puenteados como se describe posteriormente y anillos condensados, tales como, pero sin limitarse a, decalinilo y similares. En algunas realizaciones, los grupos cicloalquilo policíclicos tienen tres anillos. Los grupos cicloalquilo sustituidos se pueden sustituir una o más veces con, grupos que no son ni hidrógeno ni carbono como se definieron anteriormente. Sin embargo, los grupos cicloalquilo sustituidos también incluyen anillos que se sustituyen con grupos alquilo de cadena lineal o ramificada como se definió anteriormente. Los grupos cicloalquilo sustituidos representativos pueden ser monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitarse a grupos ciclohexilo 2,2-, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-disustituido, los cuales pueden estar sustituidos con sustituyentes tales como aquellos enumerados anteriormente.

15 Los grupos alquenoil incluyen grupos cicloalquilo de cadena lineal y ramificada como se definió anteriormente, excepto que al menos existe un enlace doble entre dos átomos de carbono. Por consiguiente, los grupos alquenoil tienen de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y generalmente de 2 a 12 carbonos o, en algunas realizaciones, de 2 a 8, 2 a 6, o 2 a 4 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alquenoil incluyen grupos cicloalquenoil que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, 5 a 20 átomos de carbono, 5 a 10 átomos de carbono, o incluso 5, 6, 7, u 8 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a vinilo, alilo, $\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$, $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, ciclohexenilo, ciclopentenilo, ciclohexadienilo, butadienilo, pentadienilo y hexadienilo, entre otros. Los grupos alquenoil sustituidos representativos pueden ser monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitarse a, mono-, di- o tri-sustituidos con sustituyentes tales como aquellos enumerados anteriormente.

20 Los grupos alquiniil incluyen grupos alquilo de cadena lineal y ramificada, salvo que existe al menos un triple enlace entre dos átomos de carbono. Por consiguiente, los grupos alquiniil tienen de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y generalmente de 2 a 12 carbonos o, en algunas realizaciones, de 2 a 8, 2 a 6, o 2 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a $-\text{C}=\text{CH}$, $-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$, $-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)$ y $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$, entre otros. Los grupos alquiniil sustituidos representativos pueden ser mono-sustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitarse a, mono-, di- o tri-sustituidos con sustituyentes tales como aquellos enumerados anteriormente.

25 Los grupos arilo, o areno, son hidrocarburos aromáticos cíclicos que no contienen heteroátomos. Los grupos arilo incluyen sistemas de anillo monocíclico, bicíclico o policíclico. Por consiguiente, los grupos arilo incluyen, pero no se limitan a, grupos fenilo, azuleno, heptaleno, bifenileno, indaceno, fluoreno, fenantreno, trifenileno, pireneno, naftaceno, criseno, bifenilo, antraceno, indenilo, indanilo, pentaleno, y naftilo. En algunas realizaciones, los grupos arilo contienen 6-14 carbonos, y en otros de 6 a 12 o incluso 6-10 átomos de carbono en porciones del anillo de los grupos. Aunque la frase "grupos arilo" incluye grupos que contienen anillos condensados, tales como sistemas de anillo aromático-alifático fusionado (por ejemplo, indanilo, tetrahidronaftilo, y similares), no incluye grupos arilo que tienen otros grupos, tales como grupos alquilo o halo, unidos a uno de los miembros del anillo. Más bien, se hace referencia a los grupos tales como toliilo como grupos arilo sustituido. Los grupos arilo sustituido representativos pueden ser monosustituidos o sustituidos más de una vez. Por ejemplo, los grupos arilo monosustituidos incluyen, pero no se limitan a, grupos fenilo o naftilo 2-, 3-, 4-, 5-, o 6-sustituidos, los cuales pueden ser sustituidos con sustituyentes tales como aquellos enumerados anteriormente.

30 Como se utiliza en el presente documento, los grupos tales como alquilenilo, arilenilo, aralquilenilo, se refiere a grupos que tienen dos puntos de unión. Un alquilenilo, se refiere a un grupo alquilo que tiene dos puntos de unión. Por ejemplo, los grupos alquilenilo pueden incluir, pero no se limitan a metileno ($-\text{CH}_2-$), butileno ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$; $-\text{CH}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{CH}_2-$) y similares para otros grupos a base de alquilo. Un arilenilo es un grupo arilo que tiene dos puntos de unión. Por ejemplo, uno de tales grupos es un grupo $-\text{C}_6\text{H}_4-$. Un grupo aralquilenilo es un grupo arilo con un grupo alquilenilo. Por ejemplo, uno de tales grupos es $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$. El significado de los otros grupos se entiende que será similar.

35 "Alcoxi" se refiere al grupo $-\text{O}$ -alquilo en el que alquilo está definido en el presente documento. Alcoxi incluye, a modo de ejemplo, metoxi, etoxi, *n*-propoxi, isopropoxi, *n*-butoxi, *t*-butoxi, *sec*-butoxi y *n*-pentoxi.

40 En general, una composición de revestimiento a base de agua que comprende una fase continua que comprende agua y un sistema de reticulación doble, en el que: el sistema de reticulación doble comprende: el polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico, en el que el polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico es una resina soluble en álcali; una policarbodiimida; un polímero de látex funcionalizado con ceto y una dihidrazida y la composición de revestimiento a base de agua experimenta un aumento de la viscosidad inferior al 25% después de 5 días de almacenamiento en un recipiente cerrado en condiciones ambientales. El sistema se puede utilizar en tintas y revestimientos y proporciona propiedades de resistencia química mejoradas sobre sistemas previos. En una

realización preferida del sistema de reticulación doble, un látex con funcionalidad diacetona acrilamida (DAAM) es reticulado mediante la adición de dihidrazida adípica (ADH), en la presencia de una resina de soporte que tiene funcionalidad ácida la cual es reticulada con policarbodiimida (PCDI). La resina de soporte puede ser un copolímero de estireno-(met)acrilato-ácido (met)acrílico que es neutralizado con una base para formar una solución de polímero soluble en agua. La solución de polímero con funcionalidad ácido carboxílico soluble en agua, se añade a continuación durante el procedimiento de emulsión principalmente como un tensioactivo polimérico para proporcionar estabilidad al sistema. Por consiguiente, existen dos compuestos reticulantes que están presentes en el sistema, el compuesto DAAM-ADH que reticula las partículas de látex y el compuesto PCDI-ácido que reticula el tensioactivo polimérico con funcionalidad ácida. El sistema permite la reticulación inter- e intra-partícula simultáneamente y es más eficiente que cada uno de los sistemas de reticulación individuales. Adicionalmente, la cinética de cada sistema de reticulación individual es diferente, conduciendo a periodos ajustables de curado y secado para tintas y revestimientos.

Como se utiliza en el presente documento, el término monómero (met)acrílico se refiere a ácido acrílico o metacrílico, ésteres de ácido acrílico o metacrílico, y sales, amidas y otros derivados adecuados de ácido acrílico o metacrílico, y mezclas de los mismos. Los ejemplos de monómeros acrílicos adecuados incluyen, sin limitación, los siguientes ésteres de metacrilato: metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de n-butilo (BMA), metacrilato de isopropilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-amilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de isoamilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, metacrilato de t-butilaminoetilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, metacrilato de trifluoroetilo, metacrilato de glicidilo (GMA), metacrilato de metilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de alilo, metacrilato de 2-n-butoxietilo, metacrilato de 2-cloroetilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de 2-etilbutilo, metacrilato de cinamilo, metacrilato de crotilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de furfurilo, metacrilato de hexafluoroisopropilo, metacrilato de metalilo, metacrilato de 3-metoxibutilo, metacrilato de 2-metoxibutilo, metacrilato de 2-nitro-2-metilpropilo, metacrilato de n-octilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de 2-feniletilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de propargilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo y metacrilato de tetrahidropiranilo. Los ejemplos de ésteres de acrilato adecuados incluyen, sin limitación, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo (BA), acrilato de n-decilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-amilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de isoamilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, acrilato de N,N-dietilaminoetilo, acrilato de t-butilaminoetilo, acrilato de 2-sulfoetilo, acrilato de trifluoroetilo, acrilato de glicidilo, acrilato de bencilo, acrilato de alilo, acrilato de 2-n-butoxietilo, acrilato de 2-cloroetilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de 2-etilbutilo, acrilato de cinamilo, acrilato de crotilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de ciclopentilo, acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de furfurilo, acrilato de hexafluoroisopropilo, acrilato de metalilo, acrilato de 3-5 metoxibutilo, acrilato de 2-metoxibutilo, acrilato de 2-nitro-2-metilpropilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de 2-feniletilo, acrilato de fenilo, acrilato de propargilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo y acrilato de tetrahidropiranilo.

Se proporciona un sistema de revestimiento de curado doble. El sistema de curado doble incluye una combinación de una emulsión soportada en un polímero con funcionalidad cetona a base de agua y una dihidrazida; y un polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico y una solución de policarbodiimida. En el sistema, el revestimiento se prepara mezclando el polímero con funcionalidad cetona a base de agua y el polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico, seguido de la adición de las soluciones de policarbodiimida y dihidrazida para preparar la composición de revestimiento. Cuando el revestimiento es una tinta, se puede añadir una dispersión de pigmento a base de agua a la emulsión soportada en el polímero con funcionalidad cetona, o a la mezcla de polímero con funcionalidad cetona/policarbodiimida. El revestimiento se aplica a continuación a un sustrato como una película y la película se deja curar a temperatura ambiente o temperaturas elevadas. Las tintas de curado doble y los revestimientos exhiben excelentes propiedades de resistencia a un coste económico, y exhiben buenas características de resolubilidad en la impresión. Los revestimientos y tintas descritos son útiles en las operaciones de impresión flexográfica y de huecograbado, y son particularmente adecuados para la impresión en envases flexibles.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la emulsión a base de agua, la cual incluye un látex funcionalizado con cetona y un coloide protector con funcionalidad ácido, reacciona con un componente de dihidrazida para reticular los grupos cetona del látex, mientras que el coloide protector se reticula con la policarbodiimida. En una realización ilustrativa, una emulsión a base de agua, la cual incluye un látex con funcionalidad diacetona-acrilamida (DAAM) y un coloide protector con funcionalidad ácido, reacciona con la dihidrazida adípica (ADH) a temperatura ambiente para que ocurra la reticulación de DAAM-ADH. Una policarbodiimida (PCDI) se añade a continuación para reticular los grupos ácidos del coloide protector. El sistema de reticulación doble permite la reticulación inter-partícula e intra-partícula simultánea, y por lo tanto funciona más eficientemente que cada sistema de reticulación individual. El sistema de reticulación doble se puede utilizar para la reticulación de revestimientos y tintas a base de agua de alto rendimiento químico, los cuales exhiben una excelente resistencia al frotamiento y resistencia a las manchas en soluciones acuosas y básicas tales como amoníaco, solución limpiadora Windex®, etanol, y similares. Las impresiones también tienen una excelente resistencia al arrugamiento por el frío y resistencia a álcalis.

Las dispersiones preparadas usando las emulsiones anteriores requieren cantidades relativamente bajas de reticulantes (policarbodiimidias) para formar tintas y revestimientos resistentes para diversos sustratos incluyendo

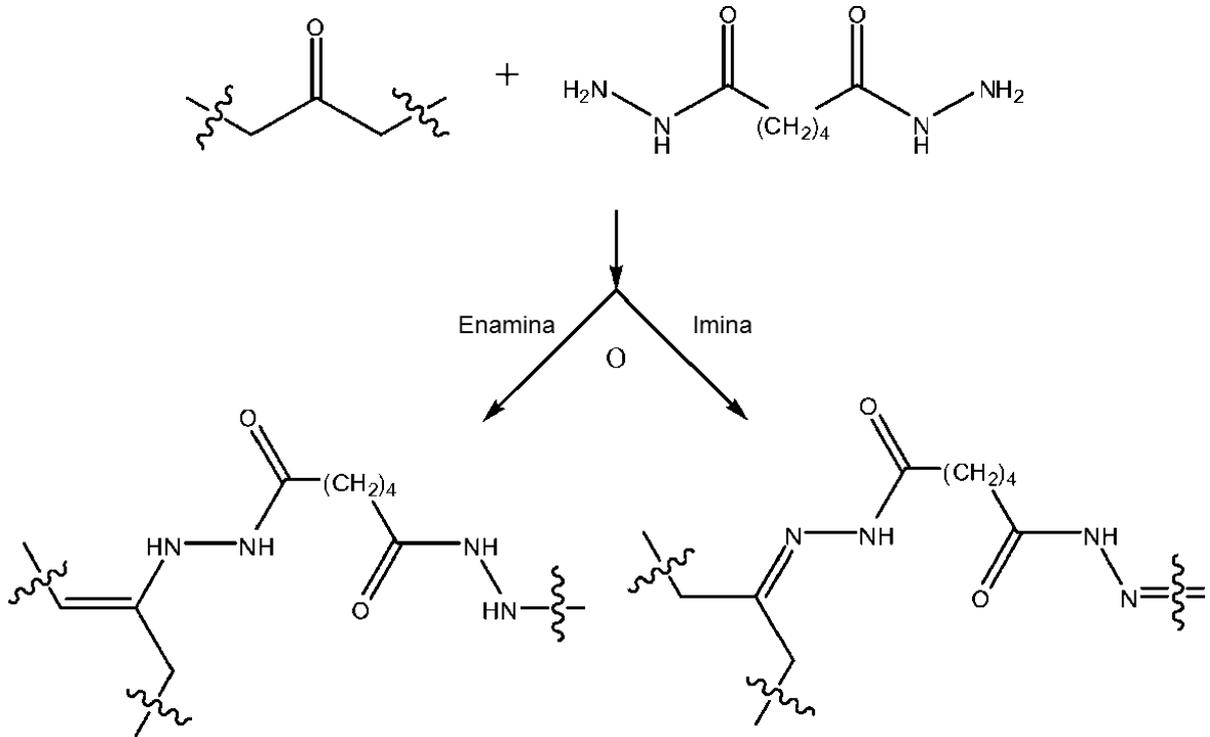
5 películas poliméricas. Las tintas que contienen las emulsiones pueden ser metacrilato, ésteres de vinilo, cloruro de vinilo o mezclas de dos o más de tales monómeros. En algunas realizaciones, el polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico incluye monómeros polimerizados de metacrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de etilo, acetato de vinilo, acrilato de metilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo o mezclas de cualquiera de dos o más de dichos monómeros. En una realización, el polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico incluye monómeros polimerizados de ácido acrílico, metacrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de etilo, acetato de vinilo, acrilato de metilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, estireno, metilestireno, alfa-metilestireno o una mezcla de cualquiera de dos o más de dichos monómeros. En una realización, el polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico es un copolímero que comprende estireno, metacrilato de metilo y ácido acrílico.

15 El polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico tendrá generalmente un peso molecular promedio en número de 500 a 100.000 g/mol. En una realización, el peso molecular promedio en número es de 2.000 a 10.000 g/mol. En una realización, el peso molecular promedio en número es de 500 a 20.000 g/mol. En una realización, el peso molecular promedio en número es de 500 a 5.000 g/mol. Ejemplos de polímeros de soporte con funcionalidad ácido carboxílico y su preparación pueden encontrarse en, por ejemplo, la patente US-4.820.762.

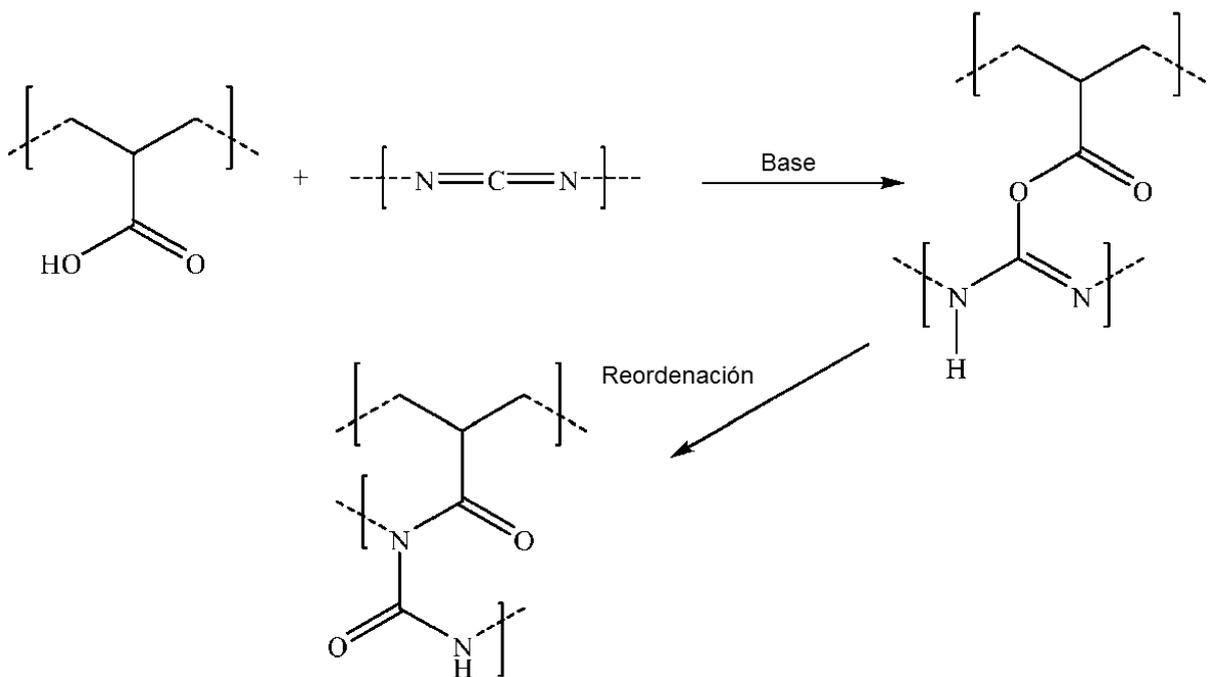
20 El soporte con funcionalidad ácido carboxílico puede tener un índice de acidez superior a 20. En algunas realizaciones, el índice de acidez es superior a 30. Aunque un límite superior no está particularmente limitado, en algunas realizaciones, índice de acidez puede ser de aproximadamente 20 a 150, o de 30 a 150.

25 El polímero de látex funcionalizado con ceto descrito anteriormente puede prepararse a partir de diferentes monómeros con funcionalidad ceto. Por ejemplo, el látex funcionalizado con ceto puede incluir unidades monoméricas tales como, pero sin limitarse a, acroleína, metacroleína, formilestireno, un compuesto que tiene un grupo (met)acrilato y un grupo ceto (por ejemplo, un grupo acetilo) en la molécula o un vinilo alquil cetona. Por ejemplo, tales cetomonómeros incluyen diacetona acrilamida, diacetona metacrilamida, diacetona acrilato, diacetona metacrilato, acetoacetoximetilo (met)acrilato, 2-(acetoacetoxi)etilo

Esquema 1



Esquema 2



como coloides protectores para proporcionar una buena resolubilidad en la impresión. Las propiedades de resistencia de la tinta coinciden con las de los sistemas de reticulación de poliaziridina dobles, pero sin el uso de

poliaziridinas altamente tóxicas.

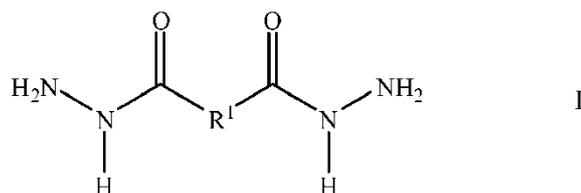
En un aspecto, se proporcionan emulsiones como parte del sistema de reticulación doble descrito anteriormente. Las emulsiones incluyen una fase continua que incluye agua y un polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico; que es una resina soluble en álcali, una policarbodiimida; y un polímero de látex con funcionalidad ceto soluble. Las emulsiones se preparan cargando un polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico neutralizado disuelto en agua a un reactor (por ejemplo, el primer recipiente). Desde un segundo recipiente, una solución de un monómero de (met)acrilato y un monómero estirénico también se cargan en el reactor. Desde un tercer recipiente, una solución acuosa de acrilamida también se carga en el reactor. La mezcla de los reactantes se agita a continuación a una temperatura y durante un tiempo suficiente para que los reactantes se combinen y formen una emulsión soportada en un polímero. Como se utiliza en el presente documento, los recipientes pueden ser líneas de alimentación al reactor principal, donde los ingredientes en cada uno de los recipientes se mezclan en línea antes de entrar en el reactor. Como alternativa, en lugar de añadir la solución de acrilamida desde un tercer recipiente durante la reacción, la acrilamida se puede añadir a la carga inicial del reactor con el polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico neutralizado, o la acrilamida se puede añadir después de preparar la emulsión. Después de la preparación de la emulsión soportada en el polímero, ya sea a la temperatura de reacción o después del enfriamiento, se añaden una dihidrazida y una base a la emulsión antes de la aplicación a un sustrato.

En la reacción, los monómeros de (met)acrilato forman una emulsión de polímero de látex con funcionalidad ceto con el monómero estirénico. La dihidrazida reacciona después con los grupos ceto del polímero de látex con funcionalidad ceto en una forma de reticulación para curar la emulsión/revestimiento en un sustrato. En consecuencia, esta es la primera de las reticulaciones dobles (véase el Esquema de reacción 1 a continuación, que ilustra lo que se cree que es la trayectoria de reacción a tal reacción de reticulación). La segunda reticulación es la reacción de la policarbodiimida con los grupos ácidos residuales en el polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico (véase el Esquema de reacción 2 a continuación, que ilustra lo que se cree que es la trayectoria de reacción para la reticulación de policarbodiimida). La adición de la policarbodiimida se puede realizar en conjunto con o después de la incorporación de un pigmento en la emulsión para preparar una tinta, si se prepara una tinta. Por consiguiente, tanto con funcionalidad ceto (Esquema de reacción 1) como con funcionalidad ácido carboxílico (Esquema de reacción 2) en los polímeros, se puede lograr un sistema de reticulación doble para proporcionar revestimientos y tintas con excelentes propiedades de resistencia y buenas características de resolubilidad, en particular con respecto a las aplicaciones de sustratos flexibles.

Cuando se preparan como un revestimiento o tinta, las emulsiones pueden incluir un iniciador para facilitar el curado de la emulsión en un revestimiento o tinta curados y secados. Tales iniciadores pueden incluir aquellos que son solubles en agua para mezclar y combinar con las emulsiones. El iniciador puede ser un iniciador térmico. Iniciadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, 2,2'-azodi-(2,4-dimetilvaleronitrilo); 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN); 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo); 1,1'-azobis (ciclohexano-1-carbonitrilo); perbenzoato de butilo terciario; carbonato de terc-amilperoxi-2-etilhexilo; 1,1-bis(terc-amilperoxi)ciclohexano, terc-amilperoxi-2-etilhexanoato, terc-amilperoxiacetato, terc-butilperoxiacetato, terc-butilperoxibenzoato (TBPB), 2,5-di-(terc-butilperoxi)dimetilhexano, peróxido de di-terc-amilo (DTAP); di-terc-butilperóxido (DTBP); peróxido de laurilo; peróxido de dilaurilo (DLP), peróxido de ácido succínico o peróxido de benzoílo. En algunas realizaciones, el iniciador de la polimerización incluye 2,2'-azodi-(2,4-dimetilvaleronitrilo); 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) o 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo). En otras realizaciones, el iniciador de polimerización incluye peróxido de di-terc-amilo (DTAP); di-terc-butilperóxido (DTBP); peróxido de laurilo; peróxido de ácido succínico; o peróxido de benzoílo.

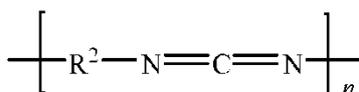
El polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico es una resina soluble en álcali. En otras palabras, el polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico reacciona con materiales alcalinos para formar sales de iones en los grupos carboxilato del polímero, mejorando así las características de solubilidad en agua del polímero. Los polímeros de soporte de ácido carboxílico adecuados incluyen, pero no se limitan a los preparados a partir de monómeros tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, anhídrido acrílico, anhídrido metacrílico, anhídrido itacónico, anhídrido maleico, anhídrido fumárico, anhídrido crotónico, estireno, metilestireno, alfa-metilestireno, etilestireno, isopropilestireno, terc-butilestireno, metacrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de etilo, acetato de vinilo, acrilato de metilo, dienos conjugados de cadena abierta, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de metilol, acrilato de glicidilo, (met)acrilato de glicidilo, acrilato de 2-acetoacetoxipropilo, vinil metil cetona, vinil etil cetona y vinil isobutil cetona, acetoacetato de alilo, acetoacetato de vinilo o acetoacetamida de vinilo. En una realización, el polímero de látex funcionalizado con ceto incluye diacetona acrilamida.

Las dihidrazidas ilustrativas que se pueden usar en la preparación de las emulsiones para las tintas incluyen las representadas por la Fórmula I:



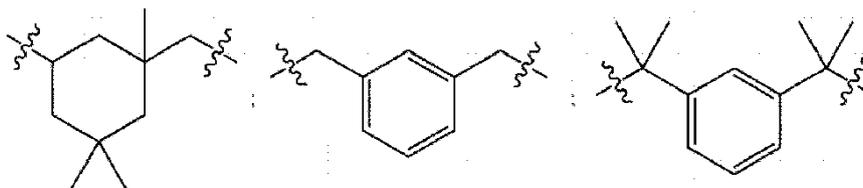
En la Fórmula I, R¹ es alquilenilo, cicloalquilenilo, arilenilo, alquilarilo, alquilarilalquilo, heterociclilenilo, alquilheterocicilo, alquilheterocicilalquilo, heteroarilenilo, alquilheteroarilo o alquilheteroarilalquilo. En algunas realizaciones, R¹ es un alquilenilo sustituido o no sustituido. En alguna realización, R¹ es un alquilo C₁-C₂₀. Una dihidrazida ilustrativa es dihidrazida adípica.

En las emulsiones anteriores, la polycarbodiimida puede estar representada por la Fórmula II:

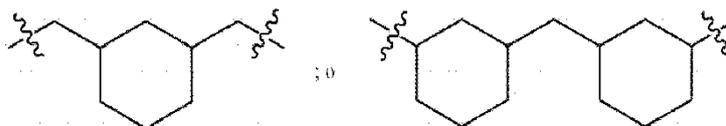


En la Fórmula II, R² es alquilenilo, cicloalquilenilo, arilenilo, aralquilenilo, heteroarilenilo, heteroarilalquilenilo, heterociclilenilo o heterocicilalquilenilo, o cualquiera de los anteriores que opcionalmente incluye uno o sustituyentes tales como CN, NO₂, F, Br, Cl, I, sulfuros, aminas, grupos alcoxi y grupos ariloxi. Por ejemplo, R² puede ser un alquilenilo C₁-C₂₀, bencilenilo, fenilenilo o perhalofenilenilo, o en algunas realizaciones, R² es alquilenilo C₁-C₁₀ o cicloalquilalquilenilo C₁-C₂₀.

Algunos compuestos ilustrativos de Fórmula II incluyen donde R² es 2,2,4- trimetilhexametileno:



15



Las emulsiones luego se pueden aplicar a continuación a un sustrato como un revestimiento. Por ejemplo, las emulsiones también pueden incluir pigmentos y/u otros aditivos para su uso como tintas. Los sustratos adecuados incluyen, pero no se limitan a, papel, materiales cementosos, cartón, tablero de fibra, madera, plásticos, metales, vidrio o cerámica.

En otro aspecto, se proporciona un procedimiento para preparar una composición de revestimiento a base de agua. El procedimiento incluye mezclar una polycarbodiimida con una emulsión soportada por un polímero para formar una composición de tinta. La emulsión soportada en polímero es cualquiera de las descritas anteriormente y preparada cargando un polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico neutralizado disuelto en agua a un reactor; cargar un (met)acrilato y un monómero estirénico al reactor; cargar un monómero con funcionalidad ceto disuelto en agua al reactor; cargar una dihidrazida disuelta en agua al reactor y cargar una base al reactor y agitar los componentes mediante agitación, sacudidas u otro tipo de agitación, a una temperatura y un período de tiempo suficientes para preparar la emulsión de polímero de soporte reticulable. La dihidrazida se puede añadir como solución o como un sólido.

Los monómeros de (met)acrilato son aquellos que se describen anteriormente. Por ejemplo, los monómeros de (met)acrilato adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, ácido acrílico o metacrílico, ésteres de ácido acrílico o metacrílico, y sales, amidas y otros derivados adecuados de ácido acrílico o metacrílico, y mezclas de los mismos. Los ejemplos de monómeros acrílicos adecuados incluyen, sin limitación, los siguientes ésteres de metacrilato: metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de n-butilo (BMA), metacrilato de isopropilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-amilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de isoamilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, metacrilato de N,N-

35

dietilaminoetilo, metacrilato de t-butilaminoetilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, metacrilato de trifluoroetilo, metacrilato de glicidilo (GMA), metacrilato de bencilo, metacrilato de alilo, metacrilato de 2-n-butoxietilo, metacrilato de 2-cloroetilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de 2-etilbutilo, metacrilato de cinamilo, metacrilato de crotilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de furfurilo, metacrilato de hexafluoroisopropilo, metacrilato de metalilo, metacrilato de 3-metoxibutilo, metacrilato de 2-metoxibutilo, metacrilato de 2-nitro-2-metilpropilo, metacrilato de n-octilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de 2-feniletilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de propargilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo y metacrilato de tetrahidropiranilo. Los ejemplos de ésteres de acrilato adecuados incluyen, sin limitación, acrilato de metilo, acrilato de etilo, de acrilato n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo (BA), acrilato de n-decilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-amilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de isoamilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, acrilato de N,N-dietilaminoetilo, acrilato de t-butilaminoetilo, acrilato de 2-sulfoetilo, acrilato de trifluoroetilo, acrilato de glicidilo, acrilato de bencilo, acrilato de alilo, acrilato de 2-n-butoxietilo, acrilato de 2-cloroetilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de 2-etilbutilo, acrilato de cinamilo, acrilato de crotilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de ciclopentilo, acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de furfurilo, acrilato de hexafluoroisopropilo, acrilato de metalilo, acrilato de 3-metoxibutilo, acrilato de 2-metoxibutilo, acrilato de 2-nitro-2-metilpropilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de 2-feniletilo, acrilato de fenilo, acrilato de propargilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo y acrilato de tetrahidropiranilo.

Los monómeros estirénicos ilustrativos para su uso en cualquiera de los procedimientos descritos pueden incluir, pero no se limitan a, estireno y alfa-metilestireno. Las dihidrazidas ilustrativas también son como se describió anteriormente con referencia a la Fórmula I. La base puede ser cualquiera de una amplia variedad de bases, incluyendo, pero sin limitarse a, amoníaco, una mono-, di-, o tri-alkil amina tal como, pero sin limitarse a, metilamina, etilamina, dimetilamina, dietilamina, trimetilamina, trietilamina, metildietilamina, etildimetilamina, piridina, piperidina, 4-metilpiperidina, diazabicicoundeceno, dimetiletanolamina, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

En el procedimiento anterior, la preparación de la emulsión soportada en el polímero se puede realizar a temperatura ambiente o a temperatura elevada. Por ejemplo, la preparación se puede realizar a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 100 °C. En algunas realizaciones, la preparación se realiza a una temperatura de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 90 °C. El período de tiempo de la reacción puede variar de unos pocos minutos a muchas horas. En algunas realizaciones, el período de tiempo es de aproximadamente 30 minutos a 4 horas. La reacción se puede realizar en un reactor por lotes o en un reactor continuo.

El procedimiento anterior para preparar un revestimiento también puede incluir mezclar un pigmento con la policarbodiimida con la emulsión de polímero de soporte reticulable. Esta etapa se puede realizar a una temperatura donde las cinéticas de reacción son favorables para la reacción controlable eficiente. Por ejemplo, la temperatura puede estar por encima, a, o por debajo de la temperatura ambiente. En una realización, la temperatura está a o por debajo de la temperatura ambiente. Las tintas, revestimientos, y emulsiones preparadas en el presente documento, exhiben estabilidad hacia el curado prematuro, de tal manera que se mantienen las buenas características de resolubilidad. Por ejemplo, las composiciones de revestimiento y tinta acuosas exhiben un aumento de menos de 25 % en la viscosidad después de 5 días de almacenamiento en condiciones ambientales, cuando se almacena en un recipiente cerrado. Por lo tanto, incluso con el sistema de reticulación doble, en condiciones ambientales, la reticulación no progresa a una velocidad apreciable de modo que la viscosidad aumenta no aumenta en más de 25 % durante 5 días. En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento o tinta exhiben un aumento de menos de 20 % en la viscosidad después de 5 días de almacenamiento en condiciones ambientales, cuando se almacena en un recipiente cerrado. En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento o tinta exhiben un aumento de menos de 15 % en la viscosidad después de 5 días de almacenamiento en condiciones ambientales, cuando se almacena en un recipiente cerrado. En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento o tinta exhiben un aumento de menos de 10 % en la viscosidad después de 5 días de almacenamiento en condiciones ambientales, cuando se almacena en un recipiente cerrado. En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento o tinta exhiben un aumento de menos de 5 % en la viscosidad después de 5 días de almacenamiento en condiciones ambientales, cuando se almacena en un recipiente cerrado. Cuanto menor sea el grado de aumento de la viscosidad, más largo será el período útil de las emulsiones.

El procedimiento anterior para preparar un revestimiento también puede incluir aplicar la composición de revestimiento a un sustrato y eliminar el agua para formar un sustrato revestido. El agua se puede eliminar de la composición/emulsión a temperatura elevada tanto para facilitar el secado como para facilitar el curado del sistema de reticulación doble. La temperatura elevada puede variar de 30 °C a 100 °C. En algunas realizaciones, la temperatura elevada es de aproximadamente 45 °C a 70 °C. En cualquiera de las realizaciones anteriores, la temperatura elevada puede ser 60 °C.

En otro aspecto, se proporciona un sustrato revestido con un revestimiento. El revestimiento es a base de cualquiera de los sistemas reticulables dobles descritos anteriormente que tienen un polímero de látex con funcionalizado con cetos reticulables y una resina de soporte soluble en agua reticulable. El sustrato que se reviste con el revestimiento exhibe una puntuación en la prueba de frotamiento de Sutherland de 4 o mayor para un frotamiento con Windex®. En algunas realizaciones, el revestimiento exhibe una puntuación en la prueba de frotamiento de Sutherland de 5 para un frotamiento con Windex®. Las pruebas de frotamiento de Sutherland se describen más adelante en los ejemplos, sin embargo, resumiendo, la prueba proporciona una medida de la integridad y adherencia del revestimiento al

sustrato. Los sustratos adecuados incluyen, pero no se limitan a, papel, cartón, madera, polímeros, cemento, mortero, materiales cementosos, vidrio y cerámica. En una realización, el sustrato comprende polietileno.

Como se señaló anteriormente, las emulsiones reticulables dobles proporcionan tintas las cuales exhiben buena resolubilidad. La resolubilidad se refiere a una combinación de las propiedades de transferencia, humectación, adhesión y resolución de imagen de una composición, que se manifiesta en la capacidad de la cabeza de impresión para volver a la calidad de impresión original después de una parada de la impresión, resolviendo la tinta de impresión seca. Las composiciones de emulsión proporcionadas en el presente documento permiten una resolubilidad mejorada respecto a otras composiciones poliméricas disponibles en la actualidad para su uso en formulaciones de tinta. La resolubilidad se puede medir y cuantificar por una configuración de impresión de huecograbado de laboratorio. Utilizando tal configuración, la medición de la resolubilidad es el número de impresiones necesarias para recuperar la calidad de imagen de impresión original después de una parada de impresión definida. Los valores de la resolubilidad pueden variar desde un mínimo teórico de 1 impresión hasta un centenar de impresiones o incluso más. Para los fines de esta divulgación y las reivindicaciones que siguen, la resolubilidad de una composición se define en términos de la siguiente "Prueba de resolubilidad". La Prueba de resolubilidad utiliza una prensa flexográfica o de huecograbado tipo Moser. Después de alcanzar el equilibrio de impresión, la prensa se detiene durante 5 minutos, luego se reinicia y se cuenta el número de impresiones necesarias para reproducir la calidad de impresión original. La prensa se hace funcionar a 20 metros por minuto. Se utiliza un sustrato de polietileno blanco con una tensión superficial de 38-42 dinas. La tinta a base de agua se imprime utilizando una estación de impresión de dos rodillos. El cilindro de huecograbado tiene 120 líneas por cm. El rodillo de impresión tiene una dureza de 750, una presión de impresión shore de 1 bar y un área de contacto medida de 9 mm. Se utiliza un tratamiento corona en línea de 500 W. La impresión se hace en una habitación de clima controlado mantenida a una humedad relativa de 50 % y 22 °C. Después de la estación de impresión se utilizan hornos de secado controlados con termostato fijado a 60 °C.

Como medida de acuerdo con esta prueba de resolubilidad, las tintas de impresión hechas de las composiciones de emulsión anteriores, son capaces de restaurar al menos 95 % de la calidad de la imagen de impresión original en 100 impresiones o menos. Esto incluye realizaciones donde las tintas de impresión hechas de las composiciones de emulsión son capaces de restaurar al menos 95 % de la calidad de la imagen de la impresión original en 75 impresiones, o menos. Esto incluye realizaciones donde las tintas de impresión hechas de las composiciones de emulsión son capaces de restaurar al menos 95 % de la calidad de la imagen de impresión original en 50 impresiones, o menos. Esto incluye además realizaciones donde las tintas de impresión hechas de las composiciones de emulsión son capaces de restaurar completamente la calidad de la imagen de impresión original en menos de o igual a 100 impresiones. Esto incluye además realizaciones donde las tintas de impresión hechas de las composiciones de emulsión son capaces de restaurar por completo la calidad de la imagen de impresión original en 10 a 80 impresiones. Esto incluye además realizaciones donde las tintas de impresión hechas de las composiciones de emulsión son capaces de restaurar por completo la calidad de la imagen de impresión original en 5 a 35 impresiones. Esto incluye además realizaciones donde las tintas de impresión hechas de las composiciones de emulsión son capaces de restaurar por completo la calidad de la imagen de impresión original en 25 a 35 impresiones.

La presente tecnología, generalmente descrita así, se entenderá más fácilmente haciendo referencia al siguiente ejemplo, el cual se proporciona a modo de ilustración y no se pretende que limite la presente tecnología.

Ejemplos

Ejemplo 1. Síntesis general de emulsiones con funcionalidad DAAM preparadas utilizando emulsiones de RC. Un oligómero de grado sólido (SGO, el polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico el cual es un polímero soluble en agua) se añade a un reactor con agua. El SGO es generalmente alrededor de 30 % en peso de sólidos poliméricos SGO neutralizados por el amoníaco en el agua. El índice de acidez del SGO varía desde 20-150. La relación entre los sólidos de SGO y los sólidos de lotes totales varía de entre 1 % en peso a 30 % en peso. La diacetona acrilamida (DAAM) se añade como una coalimentación junto con monómeros tales como estireno y acrilatos/metacrilatos al reactor. La relación de DAAM varía de 0,5 % a 5 % de sólidos de lotes totales.

Ejemplos 2A y 2B. Preparación de una solución de SGO. Los ejemplos 2A y 2B son soluciones de un polímero con funcionalidad ácido con diferentes grados de neutralización (por ejemplo, se añaden diferentes niveles de amoníaco).

Ejemplo 2A. Una resina de copolímero (28,26 g; copolímero de acrilato de n-butilo (14 %), estireno (27 %), metacrilato de metilo (49 %) y ácido acrílico (10 %)) se disuelve en agua desionizada (70,10 g). La mezcla se calienta a 60 °C, con agitación. A la mezcla calentada se añade una solución al 30 % en peso de amoníaco en agua (1,64 g), durante un período de 14 minutos, con agitación. La mezcla se calienta a continuación a 80 °C durante 2 horas, hasta que toda la resina se haya disuelto en el agua. La solución de resina de SGO resultante se enfría a continuación a temperatura ambiente. La solución es un líquido ligeramente turbio. La solución de resina tiene un contenido de sólidos de 28,0 % en peso; un pH de 7,80; una Tg de 65 °C y un índice de acidez de 75.

Ejemplo 2B. Una resina de copolímero (30,00 g; copolímero de acrilato de n-butilo (14 %), estireno (27 %), metacrilato de metilo (49 %) y ácido acrílico (10 %)) se disuelve en agua desionizada (68,80 g). La mezcla se calienta a 60 °C, con agitación. A la mezcla calentada se añade una solución al 30 % en peso de amoníaco en agua (1,40 g), durante un período de 14 minutos, con agitación. La mezcla se calienta a continuación a 80 °C durante 2 horas, hasta que toda la resina se haya disuelto en el agua. La solución de resina de SGO resultante se enfría a continuación a la temperatura ambiente. La solución es un líquido ligeramente turbio con un color rosado-azul claro. La solución de resina tiene un contenido de sólidos de 30,9 % en peso; un pH de 7,30; una Tg de 65 °C y un índice de acidez de 75.

Ejemplos 3A-3F. Procedimientos para un sistema de emulsión reticulable doble. Los ejemplos 3A, 3B, y 3C son ejemplos de emulsiones que tienen diferentes niveles de polímero con funcionalidad ácido en el sistema utilizando la solución de resina del Ejemplo 2A anterior, como una solución de polímero neutralizada. Los Ejemplos 3A, 3B, y 3C tienen 6,73 g, 13,45 g y 20,2 g de la resina del Ejemplo 2A, respectivamente. El Ejemplo 3D tiene un nivel diferente de DAAM y ADH, y se sintetizó utilizando 3,6 g de DAAM y 1,8 g de ADH. El Ejemplo 3E se preparó utilizando un tensioactivo copolimerizable ADEKA REASOAP SR-1025 (emulsionante reactivo, nombre comercial de Adeka Corp.) junto con 13,58 g de la resina del Ejemplo 2A. El Ejemplo 3F se preparó utilizando la resina del Ejemplo 2B.

Ejemplo 3A. Se cargó un reactor con agua desionizada (32,10 g), la solución de resina del Ejemplo 2A (6,73 g), un tensioactivo [Softanol™ 120 (0,45 g)] y una solución de NaHCO₃ (10 % en peso; 0,09 g). El reactor y la mezcla se calentaron a 85 °C. En un recipiente de coalimentación se mezclaron DAAM (1,80 g) y agua desionizada (9,46 g). Se mezclaron estireno (9,0 g) y acrilato de n-butilo (9,0 g) en un recipiente de alimentación de monómero separado. Se añadió al reactor persulfato de amonio (0,18 g) diluido en agua desionizada (1,10 g) seguido por la adición simultánea de la coalimentación (alimentada durante más de 55 minutos) y la alimentación de monómero (alimentada durante más de 60 minutos). Cuando finalizaron las alimentaciones, los recipientes se lavaron con agua desionizada (1,50 g para la coalimentación, y 0,75 g para la alimentación de monómero). A continuación se añadió al reactor una segunda alimentación de monómero de metacrilato de metilo (9,0 g), acrilato de n-butilo (9,0 g) y agua (0,19 g) durante 50 minutos. Se añadieron agua (13,56 g), amoníaco (0,045 g) y dihidrazida de ácido adípico (0,90 g) y la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. Se añadió a temperatura ambiente un conservante (0,15 g). La dispersión de polímero se filtró a continuación y se recolectó como un líquido blanco que tiene un contenido de sólidos de 39,40 % en peso, un pH de aproximadamente 8,10 y una viscosidad de aproximadamente 100 cps.

Ejemplo 3B. Se cargó un reactor con agua desionizada (25,38 g), la solución de resina del Ejemplo 2A (13,45 g), un tensioactivo [Softanol™ 120 (0,45 g)] y una solución de NaHCO₃ (10 % en peso; 0,09 g). El reactor y la mezcla se calentaron a continuación a 85 °C. DAAM (1,80 g) y agua desionizada (9,46 g) se mezclaron en un recipiente de coalimentación. Se mezclaron estireno (9,0 g) y acrilato de n-butilo (9,0 g) en un recipiente de alimentación de monómero. Se añadió al reactor persulfato de amonio (0,18 g) diluido en agua desionizada (1,10 g) seguido por la adición simultánea de la coalimentación (alimentada durante más de 55 minutos) y la alimentación de monómero (alimentada durante más de 60 minutos). Cuando finalizaron las alimentaciones, los recipientes se lavaron con agua desionizada (1,50 g para la coalimentación, y 0,75 g para la alimentación de monómero). A continuación se añadió al reactor una segunda alimentación de monómero de metacrilato de metilo (9,0 g), acrilato de n-butilo (9,0 g) y agua (0,19 g) durante 50 minutos. Se añadieron agua (8,56 g), amoníaco (0,045 g) y dihidrazida de ácido adípico (0,90 g) y la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. Se añadió a temperatura ambiente un conservante (0,15 g). La dispersión de polímero se filtró a continuación y se recolectó como un líquido blanco que tiene un contenido de sólidos de 43,08 % en peso, un pH de aproximadamente 7,9, y una viscosidad de aproximadamente 300 cps.

Ejemplo 3C. Se cargó un reactor con agua desionizada (18,63 g), la solución B-82 SGO del Ejemplo 2 (20,20 g), un tensioactivo [Softanol™ 120 (0,45 g)] y una solución de NaHCO₃ (10 % en peso; 0,09 g). El reactor y la mezcla se calentaron a 85 °C. En un recipiente de coalimentación se mezclaron DAAM (1,80 g) y agua desionizada (9,46 g). Se mezclaron estireno (9,0 g) y acrilato de n-butilo (9,0 g) en un recipiente de alimentación de monómero. Se añadió al reactor persulfato de amonio (0,18 g) diluido en agua desionizada (1,10 g) seguido por la adición simultánea de la coalimentación (alimentada durante más de 55 minutos) y la alimentación de monómero (alimentada durante más de 60 minutos). Cuando finalizaron las alimentaciones, los recipientes se lavaron con agua desionizada (1,50 g para la coalimentación, y 0,75 g para la alimentación de monómero). A continuación se añadió al reactor una segunda alimentación de monómero de metacrilato de metilo (9,0 g), acrilato de n-butilo (9,0 g) y agua (0,19 g) durante 50 minutos. Se añadieron agua (13,56 g), amoníaco (0,045 g) y dihidrazida de ácido adípico (0,90 g) y la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. Se añadió a temperatura ambiente un conservante (0,15 g). La dispersión de polímero se filtró a continuación y se recolectó como un líquido blanco que tiene un contenido de sólidos de 42,05 % en peso, un pH de aproximadamente 8,10 y una viscosidad de aproximadamente 300 cps.

Ejemplo 3D. Se cargó un reactor con agua desionizada (22,03 g), la solución B-82 SGO del Ejemplo 2 (14,11 g), un tensioactivo [Softanol™ 120 (0,45 g)] y una solución de NaHCO₃ (10 % en peso; 0,09 g). El reactor y la mezcla se calentaron a 85 °C. En un recipiente de coalimentación se mezclaron DAAM (1,80 g) y agua desionizada (9,46 g). Se mezclaron estireno (9,0 g) y acrilato de n-butilo (9,0 g) en un recipiente de alimentación de monómero. Se añadió al reactor persulfato de amonio (0,18 g) diluido en agua desionizada (1,10 g) seguido por la adición simultánea de la coalimentación (alimentada durante más de 55 minutos) y la alimentación de monómero (alimentada durante más de 60 minutos). Cuando finalizaron las alimentaciones, los recipientes se lavaron con agua desionizada (1,50 g para la coalimentación, y 0,75 g para la alimentación de monómero). A continuación se añadió al reactor una segunda

alimentación de monómero de metacrilato de metilo (9,0 g), acrilato de n-butilo (9,0 g) y agua (0,19 g) durante 50 minutos. Se añadieron agua (13,56 g), amoníaco (0,045 g) y dihidrazida de ácido adípico (0,90 g) y la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. Se añadió a temperatura ambiente un conservante (0,15 g). La dispersión de polímero se filtró a continuación y se recolectó como un líquido blanco que tiene un contenido de sólidos de 41,2 % en peso, un pH de aproximadamente 8,0 y una viscosidad de aproximadamente 300 cps.

Ejemplo 3E. Se cargó un reactor con agua desionizada (23,58 g), la solución B-82 SGO del Ejemplo 2 (13,45 g), un tensioactivo copolimerizable Adeka Reasoap SR1025 (0,18 g), un tensioactivo [Softanol™ 120 (0,45 g)] y una solución de NaHCO₃ (10 % en peso; 0,09 g). El reactor y la mezcla se calentaron a 85 °C. En un recipiente de coalimentación se mezclaron DAAM (1,80 g) y agua desionizada (9,46 g). Se mezclaron estireno (9,0 g) y acrilato de n-butilo (9,0 g) en un recipiente de alimentación de monómero. Se añadió al reactor persulfato de amonio (0,18 g) diluido en agua desionizada (1,10 g) seguido por la adición simultánea de la coalimentación (alimentada durante más de 55 minutos) y la alimentación de monómero (alimentada durante más de 60 minutos). Cuando finalizaron las alimentaciones, los recipientes se lavaron con agua desionizada (1,50 g para la coalimentación, y 0,75 g para la alimentación de monómero). A continuación se añadió al reactor una segunda alimentación de monómero de metacrilato de metilo (9,0 g), acrilato de n-butilo (9,0 g) y agua (0,19 g) durante 50 minutos. Se añadieron agua (13,56 g), amoníaco (0,045 g) y dihidrazida de ácido adípico (0,90 g) y la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. Se añadió a temperatura ambiente un conservante (0,15 g). La dispersión de polímero se filtró a continuación y se recolectó como un líquido blanco que tiene un contenido de sólidos de 41,26 % en peso, un pH de aproximadamente 7,6 y una viscosidad de aproximadamente 1000 cps.

Ejemplo 3F. Procedimiento para un sistema reticulable doble. Se cargó un reactor con agua desionizada (30,08 g), la solución SGO del Ejemplo 2B (13,58 g), un tensioactivo [Softanol™ 120 (0,45 g)] y una solución de NaHCO₃ (10 % en peso; 0,09 g). El reactor y la mezcla se calentaron a 85 °C. En un recipiente de coalimentación se mezclaron DAAM (1,817 g) y agua desionizada (9,545 g). Se mezclaron estireno (9,1 g) y acrilato de n-butilo (9,1 g) en un recipiente de alimentación de monómero. Se añadió al reactor persulfato de amonio (0,18 g) diluido en agua desionizada (1,106 g) seguido por la adición simultánea de la coalimentación (alimentada durante más de 55 minutos) y la alimentación de monómero (alimentada durante más de 60 minutos). Cuando finalizaron las alimentaciones, los recipientes se lavaron con agua desionizada (1,51 g para la coalimentación, y 0,76 g para la alimentación de monómero). A continuación se añadió al reactor una segunda alimentación de monómero de metacrilato de metilo (9,1 g) y estireno (9,1 g) durante 50 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadieron agua (3,46 g), amoníaco (0,17 g) y dihidrazida de ácido adípico (0,91 g). La dispersión de polímero se filtró a continuación y se recolectó como un líquido blanco que tiene un contenido de sólidos de 43,0 % en peso, un pH de aproximadamente 7,8 y una viscosidad de aproximadamente 800 cps

Ejemplo 4. Preparación de tinta. La emulsión funcional de DAAM preparada en el Ejemplo 3F, se mezcló con una dispersión de pigmento a base de agua para preparar una tinta. Una solución de policarbodiimida (dispersada en agua) se añadió a continuación a la tinta antes de la aplicación sobre un sustrato. La tinta se aplicó sobre el sustrato de polímero y la película se dejó curar a temperatura ambiente o temperaturas elevadas. La tinta se extiende generalmente utilizando un probador manual sobre un sustrato de polipropileno y se dejó secar durante la noche antes de la prueba para determinar las propiedades de resistencia. La resistencia de las películas curadas se midió a continuación utilizando resistencia de frotamiento a soluciones de Windex® utilizando una prueba de frotamiento de Sutherland. La emulsión con el DAAM añadido proporcionó una calificación de 3 o mayor (desde 3-5) debido al sistema de curado doble. Las emulsiones sin PCDI o DAAM dan una puntuación significativamente más baja que o igual a 3 (puntuaciones entre 1-3).

Una tinta azul se preparó mezclando dispersión de azul Flexverse III BGD-3153 (dispersión de pigmento 15:3 de azul de ftalocianina de cobre de Sun Chemical) con la emulsión en una relación de 35 a 65 con un dispersor de alta velocidad durante 5 minutos. A continuación, la viscosidad de la tinta se ajustó a 100 mPa·s (cps) diluyendo con una solución de dispersión de color (35/65 de dispersión de color al agua). En un recipiente separado, una solución de policarbodiimida (a 60 % de sólidos) se preparó con agua (50/50). La solución de policarbodiimida se mezcló a continuación con la tinta en una relación de 100 partes de tinta por 6 partes de policarbodiimida.

Una tinta preparada con la emulsión anterior y con PCDI añadido, se extendió sobre una película de polietileno tratada con corona con un probador manual flexo (360 líneas) y se curó en un horno a 60 °C durante 10 minutos.

Ejemplo 5. Las impresiones del Ejemplo 4 se sometieron a continuación a una prueba de frotamiento de Sutherland y resistencia a Windex®. Para la prueba, se aplicó Windex® (5 ml; sin dilución) se aplicó a una tela con blanqueador de calidad 5 que posteriormente se fijó sobre un bloque de 0,90 kg del probador de frotamiento de Sutherland, durante 15 ciclos a una velocidad N.º 1. El sustrato se clasificó de acuerdo con la eliminación de la tinta del sustrato. La escala de puntuación es de 1 a 5, indicando 1 que la tinta se disolvió del sustrato, un 2 indica que la tinta se suavizó y se volvió untuosa, un 3 indica que la tinta resulta arañada y se despega, un 4 indica que la tinta se estropea ligeramente y un 5 indica que no hubo efecto sobre la tinta (excelente resultado). Ver Fig. 1 para los paneles estándar en la prueba de frotamiento de Sutherland que muestra la eliminación de la tinta.

Las películas impresas con las emulsiones de tinta del Ejemplo 4 exhibieron una puntuación de 5, mientras que otras muestras sin el PCDI exhibieron una puntuación de 2. La Fig. 2 muestra las extensiones de las impresiones azules

sometidas a pruebas de frotamiento de Sutherland, con tintas preparadas no utilizando PCDI añadido (A), y aquellas con reticulante de PCDI añadido al 4 % (B) y 6 % (C). La adición de PCDI mejora claramente la resistencia al frotamiento de la tinta impresa.

Ejemplo 6. Las impresiones también se prepararon utilizando una prensa de Moser para determinar la resolubilidad de las emulsiones de tinta. La prensa de Moser se puede ejecutar en cualquiera de los formatos de huecograbado o impresión flexográfica. Para un experimento típico de resolubilidad, la configuración de huecograbado es la elegida normalmente. En el experimento, la prensa de Moser, que está equipada con un cilindro de huecograbado de 13,5 cm de diámetro y 18,0 cm de ancho se hizo funcionar a una velocidad de 20 metros por minuto y la temperatura del horno es 60 °C.

La resolubilidad se realizó mediante el recuento del número de impresiones que se necesitan para recuperar la calidad de impresión original después de la parada de la prensa durante cinco minutos. La calidad de impresión se determinó mediante un juicio visual. La Fig. 3 es un ejemplo de impresiones después del reinicio a 1 impresión (A) y a 10 impresiones (B). El área resaltada en la impresión es el área no sumergida cuando la prensa se detuvo y se examinó. Es el área de interés para verificar la capacidad de una tinta para recuperar su densidad de color antes de la suspensión del procedimiento de impresión. Las emulsiones descritas anteriormente proporcionan una resolubilidad de menos de 30 impresiones, de acuerdo con el ensayo de prensa de Moser, mientras que las muestras de control sin el sistema de reticulación doble requieren más de 100 impresiones para volver a la calidad de la impresión original.

Tabla 1: Comparación de las emulsiones DAAM-ADH con otros tipos de sistemas de curado de tinta.

Tecnología	DAAM/ADH ¹	Control 1 ²	Control 2 ²
Resistencia a Windex ^{®3}	5	1	5
Ensayo de prensa de Moser			
Resolubilidad ⁴	<30	>100	>100
Estabilidad de la tinta ⁵ % de cambio de viscosidad en 5 días	0 %	45 %	81 %
DAAM-ADH es la tinta preparada en el Ejemplo 4 en una película estirada, 4 µm de espesor en húmedo. Ver Tabla 3 siguiente.			
¹ Resistencia a una tinta extendida medida mediante la prueba de frotamiento de Sutherland en una escala de 1-5.			
² La resolubilidad se mide mediante la prueba de impresión Moser, donde el número es el número de impresiones después de una parada programada para regresar a la calidad de impresión completa.			
³ La estabilidad de la tinta se da como un % de cambio de viscosidad después de 5 días.			

Tabla 2: Composición de emulsiones de tinta de control

	Control 1 (%)	Control 2 (%)
% de sólidos	48,9	48,9
Dispersión de resina y pigmento	19,6	19
Polímero de látex	27,5	26,7
PCDI	5,1	0,0
Aziridina	0	2,9
Di(propilenglicol) dimetil éter	3,4	0,0
Agua	44,4	51,4
Total	100,0	100,0
Sólidos totales	55,6	48,6

EQUIVALENTES

La presente divulgación no se debe limitar en términos de las realizaciones particulares descritas en esta solicitud. Muchas modificaciones y variaciones se pueden hacer sin apartarse de su espíritu y alcance, como será evidente para los expertos en la materia. Los procedimientos y composiciones funcionalmente equivalentes dentro del alcance de la divulgación, además de los enumerados en el presente documento, serán evidentes para los expertos

en la materia a partir de las descripciones anteriores. Tales modificaciones y variaciones se pretende que entren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. La presente divulgación se limitará solamente por los términos de las reivindicaciones adjuntas, junto con el alcance completo de equivalentes a los que tales reivindicaciones se ajustan. Se entiende que esta divulgación no se limita a procedimientos, reactivos, compuestos, composiciones o sistemas biológicos particulares, que pueden por supuesto variar. También se debe entender que la terminología utilizada en el presente documento está destinada a describir realizaciones particulares solamente, y no se pretende que sea limitante.

Como se utiliza en el presente documento, “aproximadamente” se entenderá por personas con conocimientos ordinarios en la técnica y variará en cierta medida dependiendo del contexto en el que se utiliza. Si hay usos del término que no están claros para los expertos con conocimientos ordinarios en la materia, dado el contexto en el que se utiliza, “aproximadamente” significará hasta más o menos 10 % del término particular.

El uso de los términos “uno” y “una” y “el” y “la” y referentes similares en el contexto de la descripción de los elementos (sobre todo en el contexto de las siguientes reivindicaciones) se debe interpretar que abarca tanto el singular como el plural, a menos que se indique lo contrario en el presente documento o se contradiga claramente por el contexto. La citación de intervalos de valores en el presente documento pretende simplemente servir como un procedimiento abreviado para referirse individualmente a cada valor separado que entra dentro del intervalo, a menos que se indique lo contrario en el presente documento, y cada valor separado se incorpora en la memoria descriptiva como si fuera citado individualmente en el presente documento. Todos los procedimientos descritos en el presente documento se pueden realizar en cualquier orden adecuado a menos que se indique lo contrario en el presente documento o se contradiga claramente por el contexto. El uso de todos y cada uno de los ejemplos, o lenguaje ejemplar (por ejemplo, “tal como”) proporcionado en el presente documento, está destinado simplemente a esclarecer mejor las realizaciones y no supone una limitación en el alcance de las reivindicaciones a menos que se indique lo contrario. Ningún lenguaje en la memoria descriptiva debe interpretarse como una indicación de cualquier elemento no reivindicado como esencial.

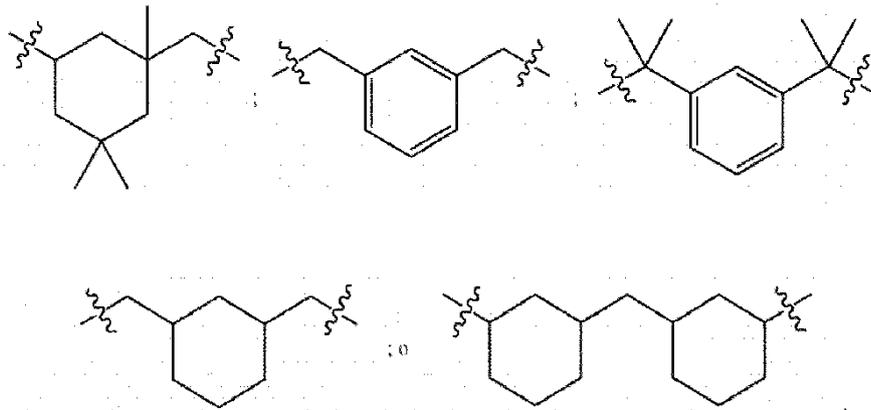
Las realizaciones, descritas de forma ilustrativa en el presente documento pueden practicarse de manera adecuada en la ausencia de cualquier elemento o elementos, limitación o limitaciones, no divulgados específicamente en el presente documento. Así, por ejemplo, las expresiones “que comprende”, “que incluye”, “que contiene”, etc. se leerán en sentido amplio y sin limitación. Además, los términos y expresiones empleados en el presente documento se han utilizado como términos de descripción y no de limitación, y no hay intención en el uso de tales términos y expresiones de excluir ningún equivalente de las características mostradas y descritas o porciones de las mismas, pero se reconoce que son posibles varias modificaciones dentro del alcance de la tecnología reivindicada. Además, la frase “que consiste esencialmente en” se entiende que incluye los elementos enumerados específicamente y aquellos elementos adicionales que no afectan materialmente a las características básicas y nuevas de la tecnología reivindicada. La frase “que consiste en” excluye cualquier elemento no especificado.

Además, donde las características o aspectos de la divulgación se describen en términos de grupos de Markush, los expertos en la materia reconocerán que la divulgación también se describe de este modo en términos de cualquier miembro individual o subgrupo de miembros del grupo de Markush.

Como se entenderá por un experto en la materia, para todos y cada uno de los propósitos, particularmente en términos de proporcionar una descripción escrita, todos los intervalos divulgados en el presente documento también abarcan todos y cada uno de los posibles subintervalos y combinaciones de subintervalos de los mismos. Cualquier intervalo enumerado puede ser fácilmente reconocido como que describe suficientemente y que permite que el mismo intervalo sea desglosado en al menos mitades, tercios, cuartos, quintos, décimos, etc. iguales. Como un ejemplo no limitativo, cada intervalo discutido en el presente documento puede ser desglosado fácilmente en un tercio inferior, tercio medio y tercio superior, etc. Como también entenderá un experto en la materia todo lenguaje tal como “hasta”, “al menos”, “mayor que”, “menor que”, y similares, incluye el número citado y se refiere a intervalos que pueden ser posteriormente desglosados en subintervalos como se discutió anteriormente. Por último, como entenderá un experto en la materia, un intervalo incluye cada miembro individual.

Todas las publicaciones, solicitudes de patente, patentes concedidas y otros documentos mencionados en esta memoria descriptiva se incorporan en el presente documento como referencia como si cada publicación individual, solicitud de patente, patente concedida, u otro documento fuera específica e individualmente indicada para ser incorporada como referencia en su totalidad. Las definiciones que están contenidas en el texto incorporado como referencia se excluyen en la medida en que contradigan las definiciones en esta divulgación.

Aunque ciertas realizaciones se han ilustrado y descrito, se debe entender que se pueden hacer cambios y modificaciones en el presente documento de conformidad con la habilidad ordinaria en la materia sin apartarse de la tecnología en sus aspectos más amplios como se define en las siguientes reivindicaciones.



- 5 11. La composición de revestimiento a base de agua de la reivindicación 1, en la que el polímero de soporte de polímero con funcionalidad ácido carboxílico tiene un índice de acidez de 20 a 150.
12. Un procedimiento para preparar una composición de revestimiento a base de agua que comprende:
- mezclar una policarbodiimida con una emulsión soportada por un polímero reticulable para formar una composición de tinta; en la que:
- 10 la composición de tinta comprende un sistema de reticulación doble; y la emulsión soportada por el polímero reticulable se prepara mediante un segundo procedimiento, comprendiendo el segundo procedimiento:
- 15 cargar en un reactor un polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico neutralizado disuelto en agua;
- cargar en el reactor un (met)acrilato y un monómero estirénico;
- cargar en el reactor un monómero funcionalizado con ceto disuelto en agua;
- cargar en el reactor una dihidrazida disuelta en agua; y
- cargar en el reactor una base; y
- 20 agitar el polímero de soporte con funcionalidad ácido carboxílico neutralizado, el (met)acrilato, el monómero estirénico, el monómero funcionalizado con ceto, la dihidrazida y la base a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficientes para preparar la emulsión soportada por el polímero reticulable.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, que comprende además: aplicar la composición de tinta basada en agua a un sustrato y eliminar el agua para formar un sustrato revestido de tinta.
14. Un sustrato revestido con una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 10, en el que:
- 25 el sustrato revestido con la composición de revestimiento presenta una puntuación en la prueba de frotamiento de Sutherland con Windex® de 4 o más;
- la prueba de frotamiento de Sutherland comprende frotar el sustrato revestido con el revestimiento con un paño empapado en blanqueador de calidad 5 y un peso de 0,90 kg durante 15 ciclos con un ajuste de velocidad de N.º
- 30 1, en presencia de Windex® en el revestimiento; y el sustrato comprende polietileno.

FIG. 1

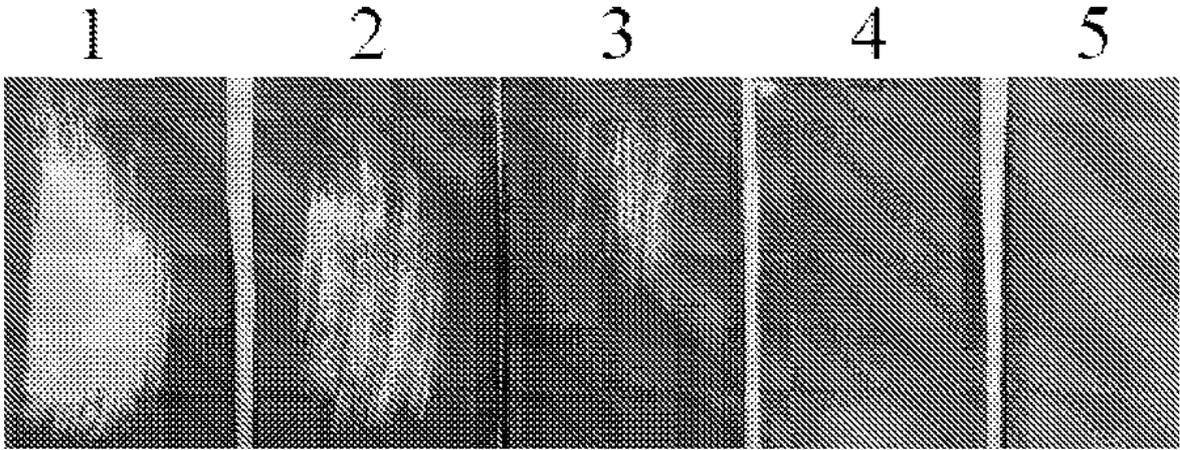


FIG. 2

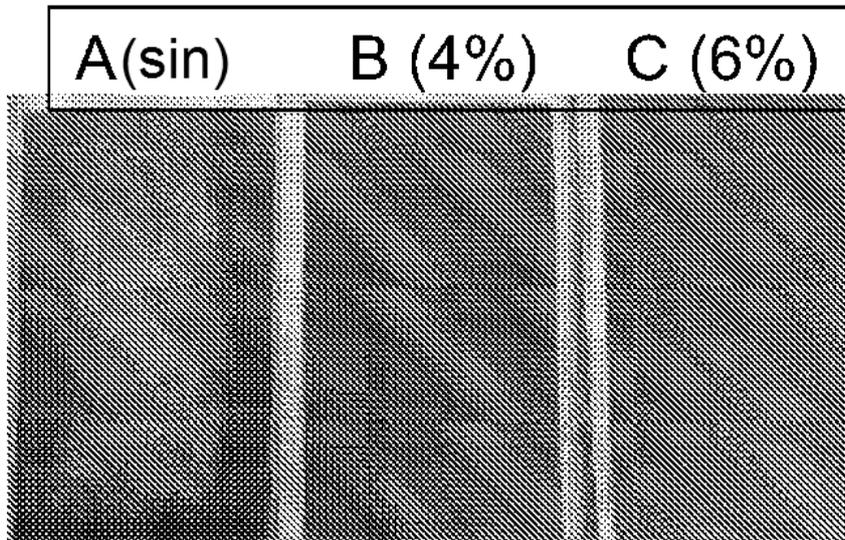


FIG. 3A

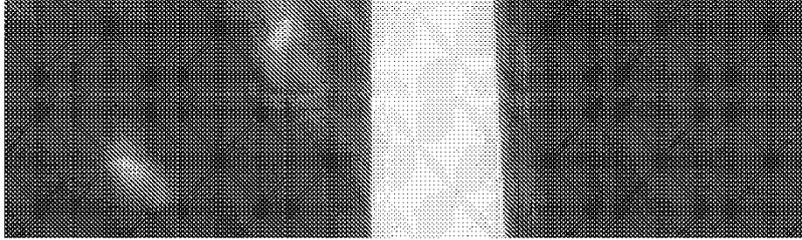


FIG. 3B

