

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 228**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/02** (2014.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.09.2011 PCT/GB2011/051641**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2012 WO12028882**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2011 E 11755422 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2611875**

54 Título: **Un compuesto de promoción de adhesión**

30 Prioridad:

**01.09.2010 US 379149 P**

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

**02.03.2018**

73 Titular/es:

**SUN CHEMICAL B.V. (100.0%)  
Leeuwendseweg 3-t  
1382 LV Weesp, NL**

72 Inventor/es:

**CRANDON, NICHOLAS MATTHEW;  
PAGLIUCA, NICHOLAS;  
MUSHTAQ, SAMAR;  
RIMMER, DAVID JASON y  
SALTHOUSE, PETER WILLIAM**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 657 228 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

Un compuesto de promoción de adhesión

5 **Antecedentes**

Los promotores de adhesión se han usado mucho en tintas líquidas para mejorar las propiedades de resistencia y adhesión para permitir que las formulaciones de tinta líquida cumplan los requisitos del cliente y el usuario final. Los fines principales del promotor de adhesión son mejorar la adhesión para evitar la retirada de tinta del sustrato y evitar la contaminación potencial del producto envasado debido a la retirada de tinta. Los compuestos basados en titanio se usan ampliamente en tintas líquidas para mejorar la adhesión del sistema de color en sustratos tal como envases flexibles. Los promotores de adhesión hasta la fecha producen las propiedades deseadas después de un tiempo de residencia especificado, por ejemplo 24 horas o más, y transmiten una adhesión limitada a algunos sustratos, especialmente aquellos con una tensión superficial baja y sustratos revestidos, por ejemplo aquellos revestidos con óxido de aluminio y óxido de sílice.

Aquellos compuestos basados en titanio pueden usarse sin un sinergista, como se describe por ejemplo en los documentos US4094853, US4087402, US4659848, WO04053003 y US7619021, o con un sinergista, como se describe en los documentos US4725501, US4909846 y US5116411.

Los promotores de adhesión actualmente empleados en tintas líquidas para envasado flexible tienen normalmente las siguientes características y propiedades de rendimiento:

- Permitir la adhesión de una tinta o un revestimiento después de un periodo de tiempo especificado, por ejemplo 24 horas o más.
- Requerir la aplicación de elevada temperatura para reducir el tiempo para transmitir adhesión o adhesión mejorada.
- Proporcionar una adhesión limitada a algunos sustratos sin tratar o sustratos con baja tensión superficial, por ejemplo aquellos con una tensión superficial menor de 38 dinas/cm.
- Transmitir una adhesión limitada a ciertos sustratos plásticos revestidos tales como, pero sin limitarse a, aquellos revestidos con óxido de aluminio, óxido de sílice, PVdC, acrílico, PVOH, nitrocelulosa.
- Crear problemas de olor, por ejemplo olor asociado con la liberación de acetil acetona (2,4-pentanodiona) presente en promotores de adhesión de acetil acetona de titanio; la liberación de ácido propiónico cuando se usa un promotor de adhesión de propionato de circonio y la liberación de alcohol amílico.
- Requerir resinas adicionales tal como, pero sin limitarse a, aditivos de valor ácido alto, (es decir, mayor de 100 mg/KOH), para minimizar y/o controlar el espesamiento en la tinta o medio de revestimiento.
- Requerir el uso de disolventes específicos, por ejemplo alcoholes superiores, por estabilidad.
- Transmitir decoloración, por ejemplo problemas de amarillamiento en tintas blancas asociadas con promotores de adhesión de acetil acetona de titanio, resinas de valor ácido alto usadas para estabilizar organotitanatos.
- Poder reducir el rendimiento de laminación si se usa a niveles superiores (es decir, el nivel de adición requerido para conseguir la adhesión deseada puede reducir el rendimiento de laminación).
- En ejemplos de fallo de laminación, la retirada de tinta o transferencia puede verse como un modo de fallo.
- El uso de niveles necesarios para obtener la adhesión deseada a menudo conduce a un compromiso de otras propiedades de rendimiento de tinta.

El documento WO 2005/049662 divulga una resina de poliamida funcional de ácido modificada por adhesión que incluye un quelante de titanato de no amarillamiento que tiene ligandos de fosfato de ácido de amilo. Debido al potencial de que el fosfato de ácido de amilo se descomponga en alcohol amílico, el modificador de adhesión en el documento WO 2005/049662 puede crear un olor.

Los promotores de adhesión tradicionales son eficaces en la reticulación de resinas hidroxifuncionales (por ejemplo nitrocelulosa, butiral de polivinilo, butirato de acetato de celulosa, poliamida, poliuretano, etc.) normalmente empleadas en tintas líquidas comerciales para transmitir adhesión mejorada a sustratos de plástico. El documento WO 2004/053003 describe el mecanismo general de adhesión como ocurre por medio de una reacción de condensación entre grupos de alcoxi de titanio e hidroxilos de polímero. El documento WO 2004/053003 también explica que el mecanismo de espesamiento en la tinta se debe a una tendencia para una reacción de reticulación que ocurre en la formulación de revestimiento durante el almacenamiento o durante la mezcla. Los expertos en la formulación de tintas líquidas han usado tradicionalmente materiales de valor ácido alto, por ejemplo resina maleica, ácido sulfónico de dodecil benceno, ácido ortofosfórico, colofonia dimerizada, etc., con un valor ácido que supera 25 mg KOH/g y más preferentemente supera 100 mg KOH/g para reducir el espesamiento indeseable durante el almacenamiento. El espesamiento se determina midiendo la viscosidad de la tinta en el momento de la comprobación de control calidad final después de la fabricación y comparando esto con la viscosidad en un momento posterior, por ejemplo tras un periodo de 24 horas, varios días, meses e incluso años. La viscosidad puede medirse usando cualquier número de viscosímetros o copas de flujo de viscosidad o puede compararse manualmente agitando con un cuchillo de tinta o espátula y notando la diferencia de viscosidad. En la presente solicitud, la estabilidad de viscosidad se evaluó midiendo la viscosidad usando una copa de flujo de viscosidad DIN 4

inmediatamente después de la fabricación de tinta y después tomando lecturas de viscosidad comparativas después de 24 horas a 25 °C. Una elevación en la viscosidad después de la fabricación se considera desventajosa (véase la Tabla 5).

5 El uso de materiales de valor ácido alto puede presentar efectos secundarios indeseables tal como una reducción en las propiedades de barrera de agua/humedad, decoloración y una reducción en el rendimiento de capacidad de impresión. Los promotores de adhesión nuevos de la presente invención exhiben una estabilidad mejorada y no requieren el uso de resinas de valor ácido alto, permitiendo por tanto unas formulaciones más simples con propiedades mejoradas.

10

### Sumario de la invención

15 En un primer aspecto, la presente invención proporciona un promotor de adhesión que comprende: (a) un compuesto de organotitanato; (b) poliamida que tiene un valor de ácido y de amina de 1 a 25 mg KOH/g. El promotor de adhesión normalmente comprende además (c) uno o más aditivos opcionales; y (d) un equilibrio de compuestos orgánicos volátiles. (a) El compuesto de organotitanato está presente en el promotor de adhesión en un nivel de aproximadamente 10 a 60 % por peso. (b) La poliamida está presente en el promotor de adhesión a un nivel de aproximadamente 10 a 60 % por peso. Normalmente, (c) el aditivo opcional está presente en el promotor de adhesión en un nivel de hasta aproximadamente el 20 % por peso. El componente (d), el compuesto orgánico volátil, es normalmente un disolvente orgánico, tal como un alcohol, éster o disolvente de glicol. En algunos sistemas el agua es más apropiada. El disolvente orgánico volátil ventajosamente incluye al menos un disolvente de alcohol. El promotor de adhesión puede por ejemplo comprender: aproximadamente 10 a 60 % por peso de compuesto de organotitanato; aproximadamente 10 a 60 % por peso de poliamida soluble en alcohol que tiene un valor de amina y de ácido desde 1 a 25 mg KOH/g; y un equilibrio de disolvente, disolvente que incluye un alcohol, opcionalmente un éster y opcionalmente un glicol. El compuesto de promoción de adhesión es normalmente adecuado para el uso en tintas líquidas y revestimientos, especialmente tintas líquidas y revestimientos para envasado flexible.

20 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona una tinta o revestimiento que comprende un promotor de adhesión que comprende: (a) compuesto de organotitanato; (b) poliamida que tiene un valor de amina y de ácido de 1 a 25 mg KOH/g. Las tintas y revestimientos del segundo aspecto de la invención pueden por ejemplo comprender la composición de promoción de adhesión del primer aspecto de la invención.

25 En un tercer aspecto, la presente invención proporciona el uso de una combinación de (a) compuesto de organotitanato; (b) poliamida que tiene un valor de amina y de ácido desde 1 a 25 mg KOH/g para promover la adhesión de una tinta o revestimiento en un sustrato. La combinación usada en el tercer aspecto de la invención puede por ejemplo ser el promotor de adhesión del primer aspecto de la invención.

30 En un cuarto aspecto, se proporciona un método de producir un artículo impreso o revestido, que comprende la etapa de aplicar la tinta o revestimiento que comprende un promotor de adhesión que comprende: (a) compuesto de organotitanato; (b) poliamida que tiene un valor de amina y de ácido desde 1 a 25 mg KOH/g en un sustrato. El revestimiento o tinta aplicada en el método del cuarto aspecto de la invención puede por ejemplo ser la tinta o revestimiento del segundo aspecto de la invención. El método puede opcionalmente comprender además la etapa de curar la tinta o revestimiento. En una realización del cuarto aspecto, se proporciona un método de producir un artículo laminado, que comprende las etapas de aplicar la tinta o revestimiento a un sustrato y superponer una cubierta sobre la tinta o revestimiento para formar un artículo laminado.

35 En un quinto aspecto, se proporciona un artículo impreso que comprende una tinta o revestimiento que comprende una combinación de (a) compuesto de organotitanato; (b) poliamida que tiene un valor de amina y de ácido desde 1 a 25 mg KOH/g en un sustrato. La tinta o revestimiento puede por ejemplo ser la del segundo aspecto de la invención. El artículo impreso puede por ejemplo prepararse de acuerdo con el método del cuarto aspecto de la invención.

40 La presente invención ofrece promotores de adhesión nuevos, que han demostrado proporcionar típicamente una o más de las siguientes ventajas técnicas sobre la técnica anterior:

- 45
- Una adhesión aceptable se observa inmediatamente después de la impresión y secado.
  - Unas temperaturas elevadas no se necesitan generalmente para la activación.
  - Una adhesión aceptable se observa en sustratos con baja tensión superficial, tal como aquellos con niveles de tratamiento por debajo de 38 dinas/cm.
  - Se observa adhesión sobre muchos sustratos plásticos revestidos tales como, pero sin limitarse a, aquellos revestidos con óxido de aluminio, óxido de sílice, PVdC, acrílico, PVOH, nitrocelulosa.
  - Olor reducido en comparación con la acetil acetona de titanio (TAA), promotores de adhesión de propionato de circonio y otros.
  - Unos materiales adicionales, por ejemplo materiales de valor ácido alto, no se necesitan normalmente para la estabilidad.
  - La decoloración, especialmente amarillamiento en tintas blancas, se minimiza o elimina.
- 50
- 55
- 60
- 65

- El rendimiento de laminación no se ve afectado negativamente, y en algunos casos el rendimiento mejora.
- La resistencia de unión de laminación de tinta mejorada es tal que el modo de fallo de delaminación es normalmente distinto de la retirada o transferencia de tinta.
- Un nivel de adhesión aceptable puede obtenerse con una menor cantidad de promotor de adhesión.
- Cuando unas cantidades incrementadas de promotores de adhesión se usan, no se produce una reducción en el rendimiento de laminación.

Los promotores de adhesión nuevos de la presente invención han demostrado ofrecer normalmente una o más de las siguientes ventajas comerciales:

- Proporcionar un aditivo de adhesión con una plataforma de aplicación más amplia, lo que a su vez reduce la necesidad de inventariar un amplio intervalo de materiales empleados en formulaciones de tintas de impresión.
- Permitir el uso de menores cantidades para lograr la adhesión deseada proporcionando: (1) menor contribución de coste a la tinta, (2) la viscosidad de tinta puede ser menor, lo que puede proporcionar una resistencia de color de tinta superior, (3) la pegajosidad puede ser menor, lo que puede mejorar la capacidad de impresión, (4) permite más latitud en la formulación para otros componentes de tinta.
- Eliminación de la necesidad de resinas estabilizadoras, tal como por ejemplo resinas de valor ácido alto.
- Índice de rechazo del cliente reducido debido a una ocasión reducida de fallo de adhesión, fallo de laminación olor y amarillamiento.

Las poliamidas se usan en formulaciones de tinta y revestimiento para proporcionar características de liberación al paquete impreso, evitando que dos paquetes se adhieran entre sí. Por ejemplo, las tintas de impresión usadas para formar una imagen en paquetes de polietileno, tal como bolsas de compost de jardinería, que contienen resinas de poliamida se adhieren al sustrato de polietileno mientras que proporcionan una capa de liberación que evita que dos envases se peguen entre sí.

Se ha demostrado ahora que una combinación de titanato orgánico con una poliamida funcional aminoácida soluble en alcohol proporciona normalmente una o más de las significativas ventajas mencionadas antes. En particular, el promotor de adhesión de la presente invención ha demostrado no solo ser adecuado para el uso en un amplio intervalo de sustratos en impresión de superficie, sino que también ha demostrado ser útil como tinta de laminación sin afectar negativamente a la adhesión entre capas.

#### Breve descripción de los dibujos

La **Figura 1** muestra un artículo impreso del quinto aspecto de la invención preparado de acuerdo con el método del cuarto aspecto de la invención que incluye una tinta o revestimiento del segundo aspecto de la invención aplicado a un sustrato.

La **Figura 2** muestra un artículo impreso laminado del quinto aspecto de la invención preparado de acuerdo con el cuarto aspecto de la invención en el que una tinta o revestimiento del segundo aspecto de la invención queda atrapado entre un sustrato y una cubierta.

#### Descripción detallada de la invención

La presente invención se dirige a un promotor de adhesión que es aceptable ventajosamente para el uso en tintas líquidas y revestimientos basados en disolventes para envasado flexible, incluyendo envasado no directo de alimentos que incluye un organotitanato con un aditivo de poliamida sinérgico.

El componente (a), el compuesto de organotitanio en el promotor de adhesión del primer aspecto de la invención es ventajosamente un organotitanato seleccionado de un ortoéster de titanio y un quelante de organotitanio. Los ortoésteres de titanio también se denominan ésteres de ácido ortotitánico y normalmente son de la forma  $Ti(OR)_4$  en el que R es un alquilo, tal como alquilo  $C_1$  a  $C_8$  especialmente alquilo  $C_3$  a  $C_4$ . Los quelantes de organotitanio son normalmente quelantes de titanio (IV) que comprende uno o más ligandos de quelación y opcionalmente uno o más grupos alcoxi (grupos -OR donde R es alquilo como se ha descrito antes). El titanio (IV) forma quelantes con un intervalo de compuestos que contienen oxígeno que incluyen ácidos carboxílicos, especialmente ácidos hidroxilos, por ejemplo ácido salicílico y ácido láctico; ácidos fosfóricos y ésteres de fosfato; polioles, por ejemplo compuestos de dihidroxi; compuestos diceto; compuestos hidroxiceto; y alcoholes amino. El compuesto de organotitanio es por ejemplo el producto de reacción de un compuesto de titanio, tal como un ortoéster de titanio, especialmente un compuesto de titanio (IV), y un éster de fosfato o una cetona, tal como dicetona o hidroxil cetona. El compuesto de organotitanio puede por ejemplo ser un compuesto de fosfato de titanio. Los compuestos de órgano-titanio adecuados incluyen titanio diacetilacetato, que es el producto de reacción de tetraisopropiltitanato y acetilacetona (2,4- pentanodiona). Los fosfatos adecuados incluyen fosfatos alquilo y fosfatos de ácido de amilo especialmente fosfatos de alquilo. Los fosfatos de alquilo adecuados incluyen fosfatos de monoalquilo, por ejemplo de la fórmula  $(R^1O)PO(OH)_2$  donde  $R^1$  es un grupo alquilo tal como un alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , especialmente un alquilo  $C_1$  a  $C_5$ , y

dialquilfosfatos, por ejemplo de la fórmula  $(R^2O)(R^3O)PO(OH)$  donde  $R^2$  y  $R^3$  son grupos de alquilo independientemente tal como alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , especialmente alquilo  $C_1$  a  $C_5$ . Los quelantes de organotitanio de no amarillamiento son preferentes, tal como por ejemplo isopropóxido de titanio IV (tal como el disponible con el nombre comercial: Vertec RJCE). Los quelantes de organotitanio de bajo olor y/o no amarillamiento son especialmente preferentes, tal como por ejemplo fosfato de butilo de titanio (tal como los disponibles con los nombres comerciales: Vertec IA-10, Borica Tytan AP100, Polygel LakeCM Ti-C 30, Dorf Ketal Tyzor IAM) y diisobutoxi-bisetilacetoaceto titanato (tal como el disponible bajo el nombre comercial: Dorf Ketal Tyzor IBAY). Los quelantes de organotitanio también pueden incluir un compuesto de titanio basado en agua tal como quelantes de ácido láctico de titanio, por ejemplo el quelante producido donde dos grupos de hidroxilo en  $Ti(OR)_4$  se sustituyen por grupos de lactilo (tal como el disponible bajo el nombre comercial Dorf Ketal Tyzor LA). Los quelantes de organotitanio pueden ser sales, tal como sal de amonio de quelante de titanio de ácido láctico, dihidroxi bis(lactato de amonio) titanio (IV).

El componente (b), la poliamida, funciona ventajosamente como un sinergista que mejora el rendimiento del promotor de adhesión de titanato. La poliamida es normalmente una resina de poliamida. El valor de ácido y amina de la poliamida puede por ejemplo ensayarse de acuerdo con DIN 53 240. La poliamida tiene un valor ácido entre 1 y 25 mg KOH/g, especialmente un valor ácido entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 15 mg KOH/g. La poliamida tiene ventajosamente un valor ácido de al menos 2,0 mg KOH/g, especialmente al menos 3,0 mg KOH/g, por ejemplo al menos 3,5 mg KOH/g. En algunas realizaciones, la poliamida tiene un valor ácido de al menos 5,0 mg KOH/g, por ejemplo al menos 7,0 mg KOH/g. La poliamida tiene ventajosamente un valor ácido de no más de 20 mg KOH/g, especialmente no más de 18 mg KOH/g, por ejemplo no más de 15 mg KOH/g. La poliamida tiene un valor de amina entre 1 y 25 mg KOH/g, especialmente un valor de amina entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 15 mg KOH/g. La poliamida tiene ventajosamente un valor de amina de al menos 2,0 mg KOH/g, especialmente al menos 3,0 mg KOH/g, por ejemplo al menos 3,5 mg KOH/g. En algunas realizaciones, la poliamida tiene un valor de amina de al menos 5,0 mg KOH/g, por ejemplo al menos 7,0 mg KOH/g. La poliamida tiene ventajosamente un valor de amina de no más de 20 mg KOH/g, especialmente no más de 18 mg KOH/g, por ejemplo no más de 15 mg KOH/g.

La poliamida usada en la industria de la tinta se produce por condensación de ácidos grasos dimerizados (fabricados por polimerización de ácidos grasos de aceite altos) y diaminas alifáticas. La terminación se determina por la relación de ácido dicarboxílico y diamina usada en la preparación de la poliamida. La poliamida es normalmente el producto de reacción de un ácido dicarboxílico y una diamina. La poliamida puede opcionalmente ser el producto de reacción de desde 1,2 a 1,0 moles equivalentes de ácido dicarboxílico con desde 1,0 a 1,2 moles equivalentes de diamina, especialmente el producto de reacción de desde 1,1 a 1,0 moles equivalentes de ácido dicarboxílico con desde 1,0 a 1,1 moles equivalentes de diamina, especialmente el producto de reacción de desde 1,05 a 1,0 moles equivalentes de ácido dicarboxílico con desde 1,0 a 1,05 moles equivalentes de diamina tal como el producto de reacción de aproximadamente una relación de 1:1 de ácido dicarboxílico con diamina. Cuando el ácido graso dimerizado se usa en exceso, por ejemplo 1,2 moles de ácido graso dimerizado a 1 mol de diamina alifática, una poliamida terminada en ácido se forma. Cuando la relación está a favor de la diamina alifática, por ejemplo 1 mol de ácido graso dimerizado a 1,2 moles de diamina alifática, se forma una poliamida terminada en amina. Cuando una relación aproximadamente equivalente se usa, es decir 1 mol de ácido graso dimerizado a 1 mol de diamina alifática, una poliamida equilibrada con un equilibrio de funcionalidad de ácido y amina se forma. Ventajosamente, la poliamida del promotor de adhesión de la presente invención es una poliamida equilibrada.

El componente (b), la poliamida, es normalmente una resina de poliamida codisolvente, una resina de poliamida reducible en alcohol o una resina de poliamida soluble en alcohol, especialmente una resina de poliamida soluble en alcohol, por ejemplo una resina soluble en etanol. Las poliamidas usadas en tintas líquidas basadas en disolvente pueden dividirse en tres categorías:

- (i) Poliamidas codisolventes: diseñadas para ser solubles en mezclas de alcoholes y/o hidrocarburos alifáticos. Esta clase de resinas es al menos compatible con la disolvencia de tintas de impresión flexográficas y la mayoría de otras resinas de modificación usadas en tintas líquidas.
- (ii) Poliamidas reducibles en alcohol: diseñadas para tener propiedades de tipo codisolvente, pero para reducirse en alcohol; esto proporciona una compatibilidad mejorada con resinas de modificación.
- (iii) Poliamidas solubles en alcohol: diseñadas para ser solubles en etanol o en una mezcla de alcoholes, y también para tener una muy buena tolerancia al éster: esto hace que sean poliamidas deseables para el uso en tintas líquidas, ya que las mezclas de alcohol y éster tienen la solvencia más común basada en disolvente.

Las resinas de poliamida adecuadas para el uso en el compuesto de promoción de adhesión de la invención incluyen, pero no se limitan a: Unirez 119; Unirez 138, Eurelon 975, Flexrez 1084AS y Casamid 874.

Suministrador	Material	Valor ácido mgKOH/g	Valor de amina mgKOH/g	Ablandamiento °C
Arizona Chemicals	Unirez 119	4,2	3,5	100
Arizona Chemicals	Unirez 138	1,6	2,1	140

Suministrador	Material	Valor ácido mgKOH/g	Valor de amina mgKOH/g	Ablandamiento °C
Huntsman	Eurelon 975	<6	<5	171-181
Hexion	Flexrez 1084	≤15	≤15	115
Thomas Swan	Casamid 874	≤6	≤6	105-115

El componente (d), el diluyente orgánico volátil, es normalmente un disolvente orgánico, tal como disolvente de alcohol, éster o glicol. El disolvente orgánico volátil ventajosamente incluye al menos un alcohol. Ventajosamente, al menos 40 % por peso del diluyente orgánico volátil es alcohol, por ejemplo al menos 50 % por peso, especialmente al menos 60 % por peso del diluyente. En algunas realizaciones, sustancialmente todo el diluyente orgánico volátil es alcohol, por ejemplo al menos el 90 % por peso, tal como el 100%. De esta manera, en una realización, el diluyente orgánico volátil es un alcohol o una mezcla de alcoholes. Los alcoholes adecuados incluyen alcoholes C-1 a C-8, especialmente alcohol alifático C-1 a C-8, por ejemplo alcoholes de alquilo C-1 a C-8. Los alcoholes pueden ser de cadena recta, por ejemplo, etanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ) o propan-1-ol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ), ramificado, por ejemplo, 2-hidroxiopropano ( $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$ ) o cíclico tal como ciclohexanol, especialmente alcoholes de alquilo alicíclicos de cadena recta o ramificados. Los disolventes de alcohol pueden incluir grupos funcionales adicionales tal como funcionalidades de éster, por ejemplo, 1-metoxi-2-propanol ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ) y 3-etoxi-1-propanol ( $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ ). Otros disolventes que pueden ser adecuados para el uso como diluyentes en los promotores de adhesión de la invención incluyen ésteres, incluyendo ésteres alifáticos tal como etil etanoato ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ) y n-propil etanoato ( $\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$ ). Los disolventes de éster son normalmente ésteres C-1 a C-8 tal como ésteres de alquilo C-1 a C-6.

Las tintas y revestimientos del segundo aspecto de la invención son ventajosamente líquidas, por ejemplo, a 25 °C. Las tintas y revestimientos del segundo aspecto de la invención son preferentemente tintas y revestimientos de múltiple fin que son adecuadas para el uso tanto en impresión de superficies como en tintas de laminación. En un aspecto, las tintas y revestimientos de la presente invención son tintas de laminación que son por ejemplo adecuadas para el uso entre películas plásticas en un artículo laminado. La composición del promotor de adhesión ventajosamente ayuda a lograr las propiedades de adhesión deseadas cuando se incorpora en tintas de impresión y revestimientos. Normalmente, el compuesto de organotitanato y la poliamida del promotor de adhesión del primer aspecto de la invención juntos comprenden desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 % por peso (% por peso) de la tinta o revestimiento del segundo aspecto de la invención, por ejemplo desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 % por peso. La composición del promotor de adhesión del primer aspecto de la invención puede por ejemplo incluirse en las tintas líquidas y revestimientos del segundo aspecto de la invención a niveles desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 % por peso (% por peso) de las tintas o revestimientos, por ejemplo desde aproximadamente 1 a aproximadamente 5 % por peso. Se ha demostrado que usando los promotores de adhesión del primer aspecto de la invención, unos buenos niveles de adhesión de una tinta o revestimiento a un sustrato pueden obtenerse incluso cuando el compuesto de organotitanato y la poliamida están presentes en la tinta o revestimiento a niveles bajos. Se ha demostrado que el nivel bajo de uso de promotor de adhesión no afecta sustancialmente de manera negativa a la adhesión de las posteriores capas de material en el sustrato revestido o impreso cuando se aplica sobre la tinta o revestimiento.

Las tintas y revestimientos de impresión del segundo aspecto de la invención son normalmente aplicados con pesos de revestimiento seco de aproximadamente 1 a aproximadamente 10  $\text{g/m}^2$  (gramos por metro cuadrado) y más preferentemente desde aproximadamente 2 a aproximadamente 5  $\text{g/m}^2$  aplicados sobre el sustrato plástico mediante métodos tal como, pero sin limitarse a, flexografía y huecograbado.

Las tintas y revestimientos del segundo aspecto de la presente invención son normalmente basadas en disolventes, incluyendo formulaciones basadas en agua. También se anticipa que los promotores de adhesión de la presente invención también pueden ser adecuados para el uso con otras formulaciones que incluyen tintas o revestimientos curables por energía/basadas en disolventes híbridos siempre y cuando el promotor de adhesión sea compatible con los otros materiales contenidos en la formulación. Cuando se usa en tintas o revestimientos híbridos o basados en agua, los promotores de adhesión normalmente comprenden no más del 40 % por peso de compuesto orgánico volátil, por ejemplo no más del 20 % por peso, especialmente no más del 10 % por peso de compuesto orgánico volátil. Un disolvente (incluyendo agua) se incluye normalmente para proporcionar un vehículo para la poliamida.

Las formulaciones de tinta y revestimientos del segundo aspecto de la invención pueden contener cualquier aditivo adecuado para el uso en tintas y revestimientos de impresión tal como, por ejemplo: ceras, plastificantes, biocidas, pigmentos extensores, tensioactivos, antiespumantes, estabilizantes, siliconas, etc. Las formulaciones de tinta y revestimientos del segundo aspecto de la invención pueden estar libres de colorantes, o pueden contener como un aditivo cualquier pigmento o tinte orgánico o inorgánico o pigmento de efecto especial (o combinación de los mismos) que son adecuados para el uso en tintas o revestimientos de impresión. Los aditivos adecuados para el uso en tintas y revestimientos de impresión, incluyendo aquellos antes mencionados, pueden opcionalmente estar presentes en el promotor de adhesión. Ventajosamente, cuando se incluyen aditivos en el promotor de adhesión de la invención, estos están presentes en niveles bajos. Ventajosamente, el componente (c), el aditivo opcional, está presente en el promotor de adhesión en un nivel de no más del 20 % por peso, por ejemplo no más de

aproximadamente el 15 % por peso. Normalmente los aditivos opcionales están presentes en el promotor de adhesión a un nivel no mayor de aproximadamente el 10 % por peso, especialmente no más de aproximadamente el 5 % por peso, por ejemplo no más de aproximadamente el 3 % por peso. En algunas realizaciones, el promotor de adhesión consiste esencialmente en (a) el compuesto de organotitanato, (b) la poliamida con el equilibrio que es un diluyente orgánico volátil sustancialmente sin componentes adicionales, por ejemplo no más del 3 % por peso de componentes adicionales, especialmente no más del 2 % por peso de componentes adicionales.

En el tercer aspecto, la presente invención proporciona un método de mejorar el rendimiento de adhesión de una tinta o revestimiento que comprende añadir a dicha composición una combinación de (a) compuesto de organotitanato; (b) poliamida que tiene un valor de ácido y amina desde 1 a 25 mg KOH/g. Por ejemplo, la presente invención proporciona un método de mejorar el rendimiento de adhesión de una tinta o revestimiento que comprende añadir a dicha composición un promotor de adhesión del primer aspecto de la invención. En una realización del tercer aspecto de la invención, la combinación de (a) compuesto de organotitanato; (b) poliamida con un valor de ácido y amina desde 1 a 25 mg KOH/g puede usarse para mejorar la adhesión de una tinta o revestimiento a un sustrato de película de plástico flexible. La combinación puede ventajosamente usarse para promover la adhesión de tintas y revestimientos que se usan tanto en impresión de superficie como en tinta o revestimiento de laminación. En una realización del tercer aspecto de la invención, la composición puede usarse para mejorar la adhesión de una tinta o revestimiento de laminación en un sustrato. Ventajosamente, el uso de la composición en una tinta o revestimiento de laminación mejora la adhesión de la cubierta en el sustrato impreso de un laminado que comprende dicha tinta de laminación entre las capas del laminado. En una realización adicional la composición puede usarse en una tinta o revestimiento de laminación para mejorar la resistencia de unión de un laminado.

Los promotores de adhesión de la presente invención pueden ventajosamente usarse en tintas o revestimientos de laminación. Por ejemplo, las tintas o revestimientos que comprenden el promotor de adhesión de la invención pueden usarse en un método de preparación de un artículo laminado que comprende las etapas de aplicar la tinta o revestimiento a un sustrato, superponiendo una cubierta sobre la tinta o revestimiento en el sustrato para formar un artículo impreso laminado. Así, en una realización del cuarto aspecto de la invención se proporciona un método de producir un artículo impreso laminado que comprende la etapa de aplicar la tinta o revestimiento del segundo aspecto de la invención a un sustrato y superponer una cubierta sobre la tinta o revestimiento en el sustrato para formar un artículo impreso laminado. El método puede por ejemplo implicar una etapa de curación en la que la tinta o revestimiento se cura antes de la superposición de la cubierta. En un artículo laminado, la cubierta es normalmente una película de material plástico, especialmente material plástico flexible. Normalmente se aplica calor y/o presión para formar el artículo laminado, por ejemplo para unir el sustrato y la cubierta entre sí. El método de producir el artículo impreso puede incluir una etapa de laminación, por ejemplo una etapa en la que la cubierta en el sustrato se calienta y/o se aplica presión a la cubierta en el sustrato. El calentamiento implica normalmente calentamiento a una temperatura de aproximadamente 100 °C o más, especialmente aproximadamente 120 °C o más. Las presiones de aproximadamente 10 psi (70 kPa) o más, especialmente aproximadamente 15 psi (100 kPa), por ejemplo, aproximadamente 20 psi o más (140 kPa) se usan normalmente. Opcionalmente, un adhesivo se aplica normalmente entre el sustrato y la cubierta, por ejemplo entre la tinta o revestimiento y la cubierta. El adhesivo puede aplicarse a la tinta o revestimiento impreso en el sustrato, bien como una película seca o composición líquida o puede aplicarse a la cubierta antes de juntar la cubierta y el sustrato impreso. Las tintas y revestimientos de la presente invención han demostrado ser adecuados para el uso en aplicaciones de laminación. La tinta o revestimiento permanecen ventajosamente unidos al sustrato y también permiten lograr unas buenas resistencias de unión de laminación, por ejemplo formando una unión fuerte con el adhesivo.

Se ha demostrado de manera sorprendente que las tintas líquidas basadas en disolvente que contienen el promotor de adhesión nuevo exhiben una adhesión mejorada sobre sustratos plásticos, con excelente estabilidad reológica sin afectar de manera adversa a otras propiedades de tinta de impresión. Los promotores de adhesión de la presente invención ayudan ventajosamente a lograr unas propiedades deseadas de adhesión y de resistencia en tintas y revestimientos, por ejemplo en tintas y revestimientos líquidos basados en disolvente, sobre un amplio intervalo de sustratos, incluyendo sustratos difíciles tradicionalmente tales como, pero sin limitarse a, aquellos sustratos revestidos con óxido de aluminio, óxido de sílice, PVdC, Acrílico, PVOH y Nitrocelulosa. Esto hace que los promotores de adhesión de la presente invención sean altamente deseables para el uso en tintas líquidas. El sustrato puede por ejemplo usarse en la formación de un envasado flexible, por ejemplo un envasado flexible usado para empaquetar alimentos. En una realización del quinto aspecto de la invención el artículo impreso es un envasado flexible.

Los promotores de adhesión nuevos son ventajosamente estables en todos los colores y no requieren la adición de resinas estabilizadoras (tal como resinas de valor ácido alto) que se requieren normalmente con promotores de adhesión de titanato, simplificando por tanto las formulaciones y superando los inconvenientes comunes de resinas estabilizadoras.

En resumen, la presente invención proporciona normalmente:

- Un promotor de adhesión que comprende aproximadamente 10-60 % por peso del compuesto de organotitanato, aproximadamente 10-60 % por peso de poliamida que tiene un volumen de ácido y amina entre 1 y 25 mg KOH/g

y un diluyente orgánico volátil, especialmente un alcohol.

- Un método para emplear un compuesto de promoción de adhesión en una tinta líquida basada en disolvente que es estable en términos de viscosidad.
- Un método para aplicar la tinta líquida a base de disolvente antes mencionada para producir un artículo impreso en el que el artículo impreso se adhiere al sustrato que forma una impresión no amarilleante de bajo olor que retiene las propiedades de adhesión y de laminación cuando la composición de revestimiento se aplica en un peso de revestimiento específico.
- Un promotor de adhesión adecuado para el uso en tintas y revestimientos de impresión de flexografía y huecograbado.
- Un promotor de adhesión que permite la armonización de aditivos de adhesión empleados en formulaciones de tinta de impresión, permite usar menores cantidades para lograr las propiedades de adhesión deseadas, y permite la retirada de resinas estabilizadoras tal como resinas de valor ácido alto (todo beneficios principales).

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran aspectos específicos de la presente invención y no se limitan al alcance de los mismos en ningún sentido y no deberían interpretarse de esa manera.

#### Descripción de componentes

- RJCE es titanio IV isopropóxido (Vertec RJCE)
- Flex-Rez 1084AS es una resina de poliamida con un número ácido de  $\leq 15$  mgKOH/g y un número de amina de  $\leq 15$  mgKOH/g
- Uni-Rez 138 es una resina de poliamida con un número ácido de 1,6 mg KOH/g y un número de amina de 2,1 mg KOH/g
- Casamid 874 es una resina de poliamida con un número ácido de  $\leq 6$  mg KOH/g y un número de amina de  $\leq 6$  mg KOH/g
- Surkopak 5246 y Surkopak 5323 son resinas de poliuretano termoplásticas suministradas por BIP (Oldbury) Ltd
- PU3552 es una resina de poliuretano elastomérica suministrada por Arakawa
- Neorez U-395 es una resina de poliuretano elastomérica suministrada por DSM Neoresins
- ATBC es un plastificante de citrato suministrado por Univar Ltd
- TSDA es un disolvente de etanol suministrado por Brenntag
- Polyrub FA09 en IPA es una solución de cera de polietileno suministrada por Lawter
- Los concentrados de color de nitrocelulosa se suministraron por parte de SunChemical Ltd
- Tyzor AA75 es un promotor de adhesión de diacetilacetato de titanio suministrado por Dorf Ketal
- Vertec IA10 es un promotor de adhesión de fosfato de butilo de titanio suministrado por Dorf Ketal. El uso de otros productos de fosfato de butilo de titanio, principalmente Borica Tytan AP100, Polygel LakeCM Ti-C 30 y Dorf Ketal Tyzor IAM proporcionó unos promotores de adhesión con un rendimiento casi idéntico.
- El promotor de adhesión de propionato de circonio se suministró por parte de MEL Chemicals
- Coatosil 1770 es un promotor de adhesión de silano suministrado por Momentive
- DLX3-5 (70 % en IMS) es una resina de nitrocelulosa suministrada por Nobel Enterprises
- RDI-S es un pigmento  $\text{TiO}_2$  suministrado por Sachtleben
- Los sustratos OPP se suministraron como Mobil MB400 e Innovia RGP25
- Los sustratos Chem PET se suministraron como Dupont Teijin Mylar 813 y Hostaphan GN4600
- Los sustratos PET ALOx se suministraron como Amcor Camclear y Toray Barrialex
- Los sustratos PVdC PET se suministraron como Toray T22.00 y Dupont Teijin D887
- Los sustratos PVdC PET se suministraron como Mobil MB777 e Innovia RDU21
- Los sustratos OPA se suministraron como Sudpack OPA y Wipak OPA

#### Formulaciones del promotor de adhesión

**Tabla 1. Aditivos sinérgicos de organotitanato**

AP Aditivo 1	%	AP Aditivo 2	%	AP Aditivo 3	%
Flex-Rez 1084AS	30,0	Uni-Rez 138	30,0	Casamid 874	30,0
Etanol	30,0	Etanol	30,0	Etanol	30,0
IA10	40,0	IA10	40,0	IA10	40,0

AP Aditivo 4	%	AP Aditivo 5	%	AP Aditivo 6	%
Flex-Rez 1084AS	30,0	Uni-Rez 138	30,0	Casamid 874	30,0
Etanol	30,0	Etanol	30,0	Etanol	30,0
RJCE	40,0	RJCE	40,0	RJCE	40,0

Tabla 2. Formulaciones de tinta usadas en la evaluación del aditivo sinérgico de organotitanato.

Formulación	Concentrado de Color de Nitrocelulosa	Solución de Cera de Polietileno	AP Aditivo 6	AP Aditivo 5	AP Aditivo 4	AP Aditivo 3	AP Aditivo 2	AP Aditivo 1	Disolvente de Etanol	Plastificante de Citrato	Neorez U-395	Arakawa PU-3552	Surkopak 5323	Surkopak 5246
TPU 1	80,0	1,0						1,5	6,0	1,0			10,5	
TPU 2	80,0	1,0						2,0	5,5	1,0			10,5	
TPU 3	80,0	1,0						2,5	5,0	1,0			10,5	
TPU 4	80,0	1,0						2,5	4,8	1,0				10,7
TPU 5	80,0	1,0					2,5		5,0	1,0			10,5	
TPU 6	80,0	1,0				2,5			5,0	1,0			10,5	
TPU 7	80,0	1,0			2,5				5,0	1,0			10,5	
TPU 8	80,0	1,0		2,5					5,0	1,0			10,5	
TPU 9	80,0	1,0	2,5						5,0	1,0			10,5	
TPU 10	80,0	1,0		2,5					5,0	1,0				10,7
EPU 1	75,0	1,0						2,5	3,3	1,0		17,2		
EPU 2	75,0	1,0						2,5	3,3	1,0	16,3			
EPU 3	75,0	1,0					2,5		4,2	1,0	16,3			
EPU 4	75,0	1,0		2,5					4,2	1,0	16,3			

Tabla 3. Formulaciones de tinta que contienen promotores de adhesión de la técnica anterior

Formulación Comparativa	Concentrado de Color de Nitrocelulosa	Solución de Cera de Polietileno	Silano 1770 Coatosil	Propionato de Circonio	Vertec IA10	Tyzor AA75	Disolvente de Etanol	Plastificante de Citrato	Neorez U-395	Surkopak 5323
Exp.1	80,0	1,0				2,0	5,5	1,0		10,5
Exp.2	80,0	1,0			2,0		5,5	1,0		10,5
Exp.3	80,0	1,0		1,0			6,5	1,0		10,5
Exp.4	80,0	1,0	2,0				5,5	1,0		10,5
Exp.5	75,0	1,0				2,0	3,8	1,0	16,3	
Exp.6	75,0	1,0			2,0		3,8	1,0	16,3	
Exp.7	75,0	1,0		1,0			4,8	1,0	16,3	
Exp.8	75,0	1,0	2,0				3,8	1,0	16,3	

Tabla 3a. Fórmulas de tinta blanca para ensayo de decoloración

Material	Tinta Blanca	Exp. 9	Exp. 10	Exp. 11	Exp. 12
Pigmento TiO <sub>2</sub>	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Resina de Nitrocelulosa	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
Disolvente de Etanol	30,7	30,7	30,7	30,7	30,7
Disolvente de Etil Acetato	16,3	16,8	16,8	17,8	16,8
Plastificante de Citrato	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Solución de Cera de Polietileno	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Surkopak 5246	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
AP Aditivo 1	3,5				
Tyzor AA75		3,0			
Vertec IA10			3,0		
Propionato de Circonio				2,0	
Silano 1770 Coatosil					3,0

Nota: Los porcentajes y tipos de materiales usados en los ejemplos de las tablas 2 y 3 representan formulaciones de tinta típicas donde los promotores de adhesión inventivos pueden usarse. Un formulador de tinta con experiencia en la materia conocerá que el tipo y porcentaje de materiales pueden alterarse para diversas propiedades de uso final. Los ejemplos de otras resinas que podrían sustituirse o añadirse a las anteriores formulaciones incluyen resinas de vinilo, uretano, acrílicas, olefinas, epoxi, de emulsión; resinas acrílicas; o cualquier otro material de formación de película adecuado para el uso en tintas o revestimientos de impresión.

En una realización preferente, los promotores de adhesión inventivos se usarían en tintas o revestimientos de impresión aplicados mediante procesos de impresión de huecograbado o flexográficos, pero se entiende que los promotores de adhesión podrían usarse también en tintas o revestimientos usados en otros procesos de aplicación o impresión (por ejemplo, lito, chorro de tinta; serigrafía, aplicaciones de inmersión y pulverización etc.)

5

Adhesión

Para ensayar las propiedades de adhesión, resistencia y laminación de los medios impresos, 2 % por peso del compuesto promotor de adhesión nuevo en la Tabla 1 se usó para hacer las composiciones de tinta de ejemplo en la Tabla 2. Las tintas se redujeron en viscosidad a 18 segundos DIN4 con una mezcla de disolvente de éster/alcohol. Unas retiradas de tinta se produjeron usando un anilox flexográfico de mano de 140 líneas por pulgada en los siguientes sustratos de plástico: polipropileno orientado biaxialmente tratado con descarga de corona (OPP), poliéster tratado químicamente (chem PET), poliéster revestido con óxido de aluminio (AlOx PET), poliéster revestido con PVDC (PVdC PET), polipropileno orientado revestido con PVDC (PVdC OPP), poliéster revestido con acrílico (Acr PET) y poliamida orientada (OPA).

10

15

La adhesión de tintas líquidas impresas se mide mediante cada uno de los tres ensayos estándar de industria mencionados a continuación. Unas pruebas impresas se preparan usando equipos de prueba de tinta de laboratorio como se ha descrito antes, de lado a lado sobre el mismo sustrato para asegurar unas condiciones de ensayo idénticas. Las tintas a comparar siempre se imprimen unas al lado de otras. Los ensayos se llevan a cabo inmediatamente después de la impresión y después de un período de tiempo adicional de 24 horas donde las impresiones se mantienen a temperatura ambiente: 25 °C.

20

25

(1) Adhesión de cinta: el ensayo de adhesión de cinta aceptado en la industria se realizó usando una cinta Scapa roja de 1 pulgada de ancho, n.º de referencia 1112 se aplica sobre la superficie impresa y después se pela rápidamente en un ángulo de 135°. Los resultados se determinan mediante el porcentaje de tinta que permanece después de la retirada de la cinta adhesiva.

(2) Ensayo de resistencia a arañazos aceptado por la industria (ensayo de arañazos de uñas).

30

(3) Resistencia a arrugas en el que una impresión se arruga con la mano 20 veces para simular la flexión repetida de la impresión.

35

En cada caso, el sustrato impreso se observa para el fallo de la película de tinta (es decir, pérdida de adhesión) y se asigna un número de 1 a 5, representando el 1 una pérdida mínima o ninguna pérdida debido al fallo de adhesión/arañazos/arrugas, y representando 5 una pérdida completa de adhesión/ arañazos /arrugas. La puntuación promedia de cada uno de estos tres ensayos se proporciona en la tabla 4 a continuación. Hablando generalmente, una puntuación de 1 o 2 es preferente, pero 3 o 4 pueden ser aceptables para determinadas aplicaciones de uso final.

**Tabla 4. Datos de ensayo de adhesión y viscosidad**

Formulación	Adhesión Inmediata						24 horas de Adhesión					
	OPA	PVdC OPP	PVdC PET	AlOx PET	Chem PET	OPP	OPA	PVdC OPP	PVdC PET	AlOx PET	Chem PET	OPP
TPU3	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1
Exp.1	2	3	3	3	1	2	1	2	2	4	1	1
Exp.2	2	3	3	3	1	2	1	2	2	4	1	1
Exp.3	2	2	2	4	1	2	1	1	1	4	1	2
Exp.4	3	3	3	3	2	3	3	2	2	3	2	2

Formulación	Adhesión Inmediata						24 horas de Adhesión					
	OPA	PVdC OPP	PVdC PET	ALOX PET	Chem PET	OPP	OPA	PVdC OPP	PVdC PET	ALOX PET	Chem PET	OPP
EPU2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Exp.5	2	3	3	3	1	2	1	2	2	4	1	1
Exp.6	2	3	3	3	1	2	1	2	2	4	1	1
Exp.7	2	2	2	4	1	2	1	1	1	4	1	2
Exp.8	3	3	3	3	2	3	3	2	2	3	2	2

Clasificaciones: 1 = Sin retirada de tinta; 5 = >90 % de retirada de tinta

Resistencia de barrera de agua/humedad

- 5 La resistencia de barrera de agua/humedad se mide colocando la superficie impresa en el ensayador de resistencia de frote SATRA usando una almohadilla de fieltro empapada en agua bajo presión con 1,76 kg de peso durante 40 ciclos a temperatura ambiente.
- 10 El sustrato impreso se observa entonces para el fallo de la película de tinta (es decir, pérdida de adhesión) y se asigna un número de 1 a 5, representando el 1 una pérdida de adhesión muy mínima o ninguna y representando el 5 una pérdida completa de adhesión. Hablando generalmente, una puntuación de 1 o 2 es preferente, pero 3 o 4 puede ser aceptable para algunas aplicaciones de uso final.

15 Decoloración

Como se ha divulgado anteriormente, los promotores de adhesión actualmente empleados en tintas líquidas para empaquetado flexible se conocen por provocar decoloración, a menudo vista como amarillamiento en tintas blancas. La acetilacetona de titanio (entre otras) es un ejemplo de una clase de promotor de adhesión asociado con el amarillamiento. Los promotores de adhesión de la presente invención exhiben una decoloración reducida significativamente, en algunos casos eliminando la decoloración al completo. Para ensayar esto, unos ensayos de amarillamiento se llevaron a cabo sustituyendo los promotores de adhesión comparativos para el promotor de adhesión inventivo en el Ejemplo 4 (tinta blanca). La tinta se aplica usando un anilox de mano flexográfico de 140 líneas por pulgada. Las tintas inventivas se aplican de lado a lado contra las tintas comparativas sobre polipropileno orientado biaxialmente coextrudido, las impresiones se dejan en un horno a 40 °C durante 24 horas, y el grado de amarillamiento se compara visualmente. Los resultados de ensayo de amarillamiento se muestran en la Tabla 5.

Una clasificación de 1 indica un amarillamiento mínimo o ninguno; una clasificación de 5 indica un amarillamiento severo. Hablando generalmente, una puntuación de 1 o 2 es preferente, pero 3, 4 o 5 puede ser aceptable para algunas aplicaciones de uso final.

Olor

35 El olor de un compuesto basado en disolvente se evalúa contra un estándar conocido. Todos los aspectos de preparación del ensayo y las formas de registro de resultados se han basado en los "métodos de ensayo para la evaluación de olor a partir de material empaquetado usado para alimentos" de Estándar Británico (Estándar Británico de referencia 3755:1964 y modificado 1971).

El nivel de olor se asigna a un número de entre 1 y 5, donde 1 significa ningún olor discernible y 5 significa olor significativo. Hablando generalmente, una puntuación de 1 o 2 es preferente, pero 3, 4 o 5 puede ser aceptable para ciertas aplicaciones de uso final.

5 **Tabla 5. Datos de ensayo de barrera de agua/humedad, olor, decoloración y estabilidad.**

Formulación	Estabilidad de Viscosidad	Decoloración	Olor	Resistencia al Agua
TPU 3	1	1	1	1
Exp.1	4	5	5	1
Exp.2	2	1	1	1
Exp.3	2	2	4	2
Exp.4	2	1	1	2
EPU 2	1	1	1	1
Exp.5	4	5	5	1
Exp.6	2	1	1	1
Exp.7	2	2	4	2
Exp.8	2	1	1	2

Clasificaciones:

Resistencia de agua: 1 = Sin retirada de tinta; 5 = >90 % de retirada de tinta

10 Olor: 1 = Sin olor discernible; 5 = Olor significativo.

Decoloración: 1 = Sin cambio discernible; 5 = Decoloración significativa.

15 Estabilidad de Viscosidad: 1 = Sin cambio; 5 = incremento de viscosidad significativo, es decir gelación.

#### Laminación

20 Con el uso de promotores de adhesión inventivos, debido en parte al bajo nivel de adición requerido, ninguna reducción en el rendimiento de laminación de las tintas resultantes se ha observado, de hecho en algunos casos el rendimiento de laminación, que incluye el termosellado posterior, se mejora. Además, un cambio apreciable en el "modo de fallo de laminación" puede ocurrir, específicamente es menos probable que ocurra el fallo mediante la retirada de tinta. Esta característica particular se considera altamente deseable por parte de los clientes.

25 Para ensayar el rendimiento de laminación, el sustrato impreso se lleva en contacto con el sustrato secundario al que se aplica el adhesivo para lograr una película seca de peso de 1,3 a 4,0 gsm (gramos por metro cuadrado) o como se recomienda por el suministrador de adhesivo, usando un laminador de adhesivo. La estructura interlaminar de laminado de sustrato-tinta-adhesivo-sustrato se deja curar a una temperatura ambiental durante al menos 24 horas antes del ensayo. El laminado curado se corta en una anchura de 15 mm que puede termosellarse dando una  
 30 indicación de una resistencia de unión en el área de termosellado. El laminado se termosella a 140 °C, a 20 psi (140 kPa) de presión durante un tiempo de residencia de 1 segundo. Los extremos de los sustratos primarios y secundarios se fijan a las mordazas del ensayador de resistencia de unión para formar una piel en T y después se separan. La fuerza necesaria para llevar a cabo la delaminación se registra en unidades de Newton/15 mm con el porcentaje de transferencia de tinta, es decir: 100 % de transferencia de tinta significa que la tinta se ha pelado del  
 35 sustrato impreso al sustrato secundario; 0 % de transferencia de tinta significa que el adhesivo permanece bien sobre el sustrato de tinta (primario) o en el sustrato secundario. Esto se ve como una propiedad de tinta ventajosa.

Tabla 6. Datos de ensayo de laminación.

	Color	OPP		PET		PET AIOx		PVdC PET		PVdC OPP		OPA	
		Unión	Transferencia	Unión	Transferencia	Unión	Transferencia	Unión	Transferencia	Unión	Transferencia	Unión	Transferencia
TPU 1	Rubí	>2,5n	100	>2,5n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
	Cian	>2,5n	100	>2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
TPU 2	Rubí	>2,5n	100	>2,5n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
	Cian	>2,5n	100	>2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
TPU 3	Rubí	>2,5n	100	>2,5n	100	>2,5n	100	>2,5n	100	>2,5n	100	>2,5n	100
	Cian	>2,5n	100	>2,5n	100	>2,5n	100	>2,5n	100	>2,5n	100	>2,5n	100
TPU 4	Rubí	>2,5n	100	>2,5n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
	Cian	>2,5n	100	>2,5n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
TPU 5	Rubí	>2,5n	100	>2,5n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
	Cian	>2,5n	100	>2,5n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
TPU 6	Rubí	>2,5n	100	>2,5n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
	Cian	>2,5n	100	>2,5n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
TPU 7	Rubí	>2,5n	100	>2,5n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
	Cian	>2,5n	100	>2,5n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
TPU 8	Rubí	>2,5n	100	>2,5n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
	Cian	>2,5n	100	>2,5n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
TPU 9	Rubí	>2,5n	100	>2,5n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
	Cian	>2,5n	100	>2,5n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
TPU 10	Rubí	>2,5n	100	>2,5n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
	Cian	>2,5n	100	>2,5n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100	<2,0n	100
1 EPU	Rubí	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	50	>2,5n	0	>2,5n	50	>2,5n	0
	Cian	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	0
2 EPU	Rubí	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	50	>2,5n	0	>2,5n	50	>2,5n	0
	Cian	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	0
3 EPU	Rubí	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	50	>2,5n	0
	Cian	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	50	>2,5n	0
4 EPU	Rubí	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	100	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	0
	Cian	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	0	>2,5n	0
1Exp	Rubí	>2,0n	100	>2,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100
	Cian	>2,0n	100	>2,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100
2Exp	Rubí	>2,0n	100	>2,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100
	Cian	>2,0n	100	>2,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100

	Color	OPP		PET		PET AIOx		PVdC PET		PVdC OPP		OPA	
		Unión	Transferencia	Unión	Transferencia	Unión	Transferencia	Unión	Transferencia	Unión	Transferencia	Unión	Transferencia
3Exp	Rubí	>2,0n	100	>2,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100
	Cian	>2,0n	100	>2,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100
4Exp	Rubí	>2,0n	100	>2,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100
	Cian	>2,0n	100	>2,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100	>1,0n	100
5Exp	Rubí	>2,0n	100	>2,0n	0	>2,0n	100	>2,0n	100	>2,0n	100	>2,0n	100
	Cian	>2,0n	100	>2,0n	0	>2,0n	100	>2,0n	100	>2,0n	100	>2,0n	100
6Exp	Rubí	>2,0n	100	>2,0n	0	>2,0n	100	>2,0n	100	>2,0n	100	>2,0n	100
	Cian	>2,0n	100	>2,0n	0	>2,0n	100	>2,0n	100	>2,0n	100	>2,0n	100
7Exp	Rubí	>2,0n	100	>2,0n	0	>2,0n	100	>2,0n	100	>2,0n	100	>2,0n	100
	Cian	>2,0n	100	>2,0n	0	>2,0n	100	>2,0n	100	>2,0n	100	>2,0n	100
8Exp	Rubí	>2,0n	100	>2,0n	0	>2,0n	100	>2,0n	100	>2,0n	100	>2,0n	100
	Cian	>2,0n	100	>2,0n	0	>2,0n	100	>2,0n	100	>2,0n	100	>2,0n	100

En todos los casos, las tintas que contienen los promotores de adhesión inventivos exhiben un rendimiento de laminación igual o mejorado cuando se comparan con tintas que contienen promotores de adhesión comparativos.

5 Una primera realización de un artículo impreso del quinto aspecto de la invención se muestra en la **figura 1**. El artículo impreso (10) incluye una imagen impresa (1) de la tinta o revestimiento curado del segundo aspecto de la invención superpuesto sobre el sustrato (2). El artículo impreso (20) de la primera realización se ha preparado de acuerdo con el método del cuarto aspecto de la invención aplicando una tinta o revestimiento que comprende un promotor de adhesión que comprende: (a) compuesto de organotitanato; (b) poliamida que tiene un valor de ácido y amina desde 1 a 25 mg KOH/g a un sustrato (2) y curar la tinta o revestimiento para proporcionar una imagen impresa (1).

15 Una segunda realización del artículo impreso del quinto aspecto de la invención se muestra en la **figura 2**. El artículo impreso (20) es un artículo laminado en el que una imagen impresa (1) de la tinta o revestimiento curado del segundo aspecto de la invención se atrapa entre un sustrato (2) y una cubierta (3). El artículo impreso laminado (20) de la segunda realización se ha preparado de acuerdo con el método del cuarto aspecto de la invención aplicando una tinta o revestimiento que comprende un promotor de adhesión que comprende: (a) un compuesto de organotitanato; (b) poliamida que tiene un valor de ácido y amina desde 1 a 25 mg KOH/g a un sustrato (2) y curar la tinta o revestimiento para proporcionar una imagen impresa (1), superponiendo una cubierta (3) sobre la imagen impresa (1) y aplicando calor y presión para formar el artículo impreso laminado (20).

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un promotor de adhesión para su uso en una composición de revestimiento o tinta que comprende: (a) desde 10 a 60 % por peso de un compuesto de organotitanato; y (b) de 10 a 60 % por peso de una poliamida que tiene un valor ácido de 1 a 25 mg KOH/g y un valor de amina de 1 a 25 mg KOH/g.
2. El promotor de adhesión de la reivindicación 1 que comprende además un diluyente orgánico volátil, por ejemplo, un alcohol.
- 10 3. El promotor de adhesión de la reivindicación 1 que consiste en (a) de 10 a 60 % por peso de compuesto de organotitanato; (b) de 10 a 60 % por peso de poliamida que tiene un valor de ácido y amina desde 1 a 25 mg KOH/g; (c) aditivos opcionalmente presentes en un nivel de hasta 20 % por peso; y (d) un equilibrio de diluyente orgánico volátil, por ejemplo que comprende un alcohol.
- 15 4. El promotor de adhesión de cualquier reivindicación anterior, en el que el compuesto de organotitanato es un titanato orgánico seleccionado de un ortoéster de titanio y un quelante de titanio (IV) en el que el titanio está quelado a un ácido de hidroxilo, fosfato, polioliol, diceto, hidroxiceto o compuesto de alcohol amino.
- 20 5. El promotor de adhesión de cualquier reivindicación anterior en el que (a) la poliamida es una resina de poliamida equilibrada, por ejemplo el producto de reacción desde 1,1 a 1,0 moles equivalentes de ácido dicarboxílico con desde 1,0 a 1,1 moles equivalentes de diamina; y/o (b) la poliamida tiene un valor ácido en el intervalo desde 3,5 a 15 mg KOH/g y/o un valor de amina desde 3,5 a 15 mg KOH/g; y/o (c) la poliamida es soluble en alcohol.
- 25 6. Una tinta o revestimiento que comprende el promotor de adhesión de cualquier reivindicación anterior.
7. La tinta o revestimiento de la reivindicación 6 para el uso como una tinta de laminación.
8. La tinta o revestimiento de la reivindicación 6 o la reivindicación 7 que es una tinta o revestimiento basado en disolvente.
- 30 9. Uso de una combinación de un compuesto de organotitanato y poliamida que tiene un valor de ácido desde 1 a 25 mg KOH/g y un valor de amina desde 1 a 25 mg KOH/g para promover la adhesión de una tinta o revestimiento en un sustrato.
- 35 10. El uso de la reivindicación 9 en el que la tinta o el revestimiento se atrapa entre películas en un laminado.
11. Un método de producir un artículo impreso que comprende aplicar la tinta o revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8 a un sustrato.
- 40 12. El método de la reivindicación 11 que comprende además superponer una cubierta sobre la tinta o revestimiento en el sustrato para formar un artículo impreso laminado.
13. Un artículo impreso que comprende la tinta o revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8 en un sustrato.
- 45 14. El artículo impreso de la reivindicación 13, que es un artículo laminado, en el que la tinta o revestimiento está entre el sustrato y una cubierta; y/o que es un envase flexible.

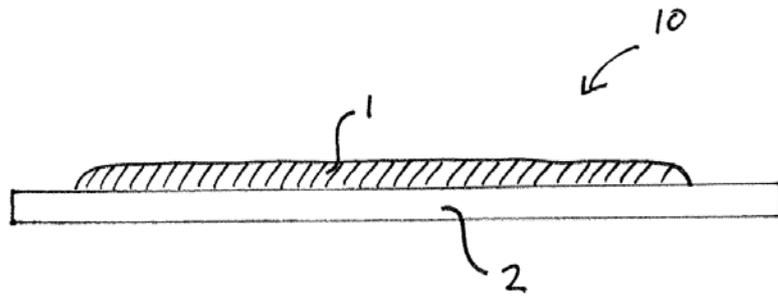


Fig 1.

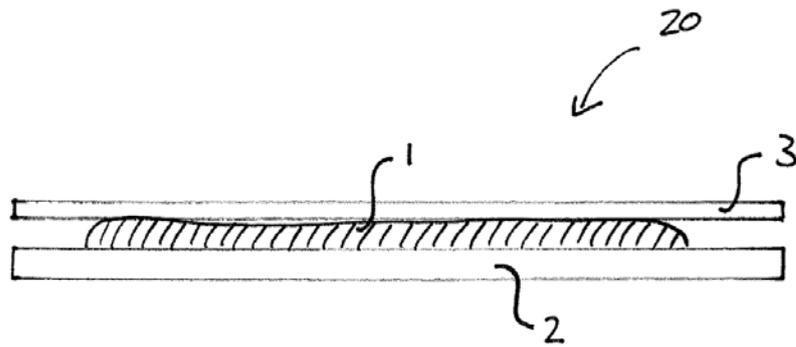


Fig 2.