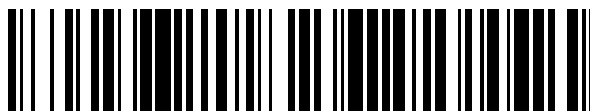


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 585**

51 Int. Cl.:

C09D 7/12 (2013.01)

C09D 11/00 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2016 E 16182999 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 3130645**

54 Título: **Inductor de la adherencia para mejorar la adherencia de una tinta de imprenta o bien de una laca de imprenta sobre un sustrato**

30 Prioridad:

10.08.2015 DE 202015104178 U

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

07.05.2018

73 Titular/es:

**HUBERGROUP INDIA PRIVATE LTD. (100.0%)
Plot No. 808/E, Phase-II, G.I.D.C., Vapi, Gujarat,
India
396 195 Vapi Gujarat, IN**

72 Inventor/es:

**TIWARI, ANIL KUMAR R. y
JAMALUDDIN, MALIK**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 666 585 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

Inductor de la adherencia para mejorar la adherencia de una tinta de imprenta o bien de una laca de imprenta sobre un sustrato

5 La presente invención se refiere a un inductor de la adherencia y, en particular, a un inductor de la adherencia para mejorar la adherencia de una tinta de imprenta o bien de una laca de imprenta sobre un sustrato tal como, en particular, sobre un envase para alimentos.

10 Las lacas de imprenta y, en particular, las tintas de imprenta deben cumplir una pluralidad de requisitos con el fin de poder ser empleadas para la impresión de envases para alimentos. Junto a una adherencia de la tinta de imprenta lo mejor posible sobre el envase, los componentes de la tinta de imprenta, en la medida en que estos - como es regularmente el caso - no sean un alimento, no deben o sólo deben migrar muy poco con el fin de que no contaminen el alimento contenido en el envase. Esto es particularmente necesario en el caso en el que el alimento entra en contacto directo con la tinta de imprenta tal como, por ejemplo, en el caso de un envase para alimentos impreso sobre la cara interna, pero también en el caso de un envase para alimentos impreso sobre la cara externa.

15 Para mejorar la adherencia de la tinta de imprenta sobre el envase se añaden habitualmente inductores de la adherencia a tintas de imprenta de este tipo. Esto es particularmente necesario en el caso en el que el envase se componga de un material sobre el que se adhieran sólo con dificultad las tintas de imprenta tal como, por ejemplo, a base de poli(tereftalato de etileno) o a base de poliamida. Con el fin de ser adecuado para el empleo en envases para alimentos, tampoco el inductor de la adherencia debe contener compuestos o sólo muy pocos compuestos migratorios, con el fin de excluir una contaminación del alimento contenido en el envase.

20 A partir del documento WO 2004/053003 A1 se conoce un inductor de la adherencia para mejorar la adherencia de una tinta de imprenta sobre un sustrato de material sintético, el cual contiene el producto de reacción de un compuesto organometálico tal como, en particular, titanato de tetraisopropilo, y un compuesto de organofósforo tal como, en particular, difosfato de n-butilo, ascendiendo la relación del número total de grupos P-OH en el éster fosfato al número de moles del metal en el compuesto organometálico a 3,1:1 hasta 8:1. En el mercado se conoce
25 toda una serie de inductores de la adherencia que se comercializan sobre la base de productos de reacción a base de titanato de tetraisopropilo y uno o varios compuestos de organofósforo. No obstante, estos inductores de la adherencia contienen una elevada proporción de compuestos de bajo peso molecular tales como, en particular, trifosfato de n-butilo, los cuales, en virtud de su bajo peso molecular, presentan una elevada capacidad de migración. Además, para estos compuestos de bajo peso molecular son aplicables límites de migración muy bajos, de modo que tintas de imprenta y lacas de imprenta que contienen inductores de la adherencia de este tipo para la
30 impresión de envases para alimentos no son adecuadas o al menos, no son satisfactorias.

A partir del documento WO 2005/097919 A1 se conoce un inductor de la adherencia adecuado para una tinta de imprenta que es el producto de reacción de un polímero con un compuesto de organofósforo y con un compuesto de titanio tal como, por ejemplo, alcóxido de titanio.

35 El documento WO 03/076546 A1 da a conocer un inductor de la adherencia con una cadena principal flexible y restos silano, así como restos titanato o zirconato, pudiendo contener el resto titanato también restos fosfato.

El documento US 6.007.610 A describe una tinta de imprenta que contiene 0,1 a 30% de pigmento y 0,1 a 99,9% de polímero reticulado, pudiendo emplearse para el polímero titanatos de alquilo tales como, p. ej., titanio (IV) a butóxido o isoestearoil titanato de isopropilo.

40 El documento GB 2 161 811 A da a conocer un organotitanato que es el producto de reacción de un ortoéster de titanio y al menos un fosfato de monoalquilo.

45 Misión de la presente invención es proporcionar un inductor de la adherencia para mejorar la adherencia de una tinta de imprenta o bien de una laca de imprenta sobre un sustrato, en particular sobre un envase para alimentos, que garantice una buena adherencia de la tinta de imprenta o bien de la laca de imprenta, en particular también sobre envases de material sintético tales como, por ejemplo, aquellos a base de poli(tereftalato de etileno) o a base de poliamida y que, además, se distinga por una capacidad de migración muy baja.

Conforme a la invención, este problema se resuelve mediante un inductor de la adherencia que contiene un copolímero que se compone de

- 50 i) al menos un monómero de titanato de alquilo C_{1-5} y/o un monómero de zirconato de alquilo C_{1-5} , siendo los radicales alquilo lineales o ramificados,
- ii) al menos un monómero de monofosfato de alquilo C_{4-10} y
- iii) al menos un monómero de difosfato de alquilo C_{4-10} ,

comprendiendo los monómeros de mono- y di-fosfato de alquilo C_{4-10} radicales alquilo C_{4-10} tanto lineales como

ramificados, ascendiendo la relación molar de radicales alquilo C₄₋₁₀ ramificados, referido a la suma de alquilo C₄₋₁₀ lineales y ramificados en el copolímero, a 10 hasta 90%.

- 5 Esta solución se basa en el reconocimiento sorprendente de que después de la síntesis de un copolímero a base de i) al menos un monómero de titanato de alquilo C₁₋₅ y/o un monómero de zirconato de alquilo C₁₋₅ y al menos una mezcla a base de ii) al menos un monómero de monofosfato de alquilo C₄₋₁₀ y iii) al menos un monómero de difosfato de alquilo C₄₋₁₀, comprendiendo los monómeros de mono- y di-fosfato de alquilo C₄₋₁₀ radicales alquilo C₄₋₁₀ tanto lineales como ramificados, en relaciones cuantitativas y bajo condiciones de reacción en las que a partir de estos monómeros se forma un copolímero, ascendiendo la relación molar de radicales alquilo C₄₋₁₀ ramificados, referido a la suma de radicales alquilo C₄₋₁₀ lineales y ramificados en el copolímero a 10 hasta 90%, en el producto de reacción están contenidas cantidades sólo muy pequeñas de compuestos de bajo peso molecular capaces de migrar y, en particular, cantidades sólo muy pequeñas de compuestos de bajo peso molecular con un límite de migración específico muy bajo (10 ppb), de modo que este producto es extraordinariamente adecuado como inductor de la adherencia, en particular para tintas de imprenta o bien lacas de imprenta para la impresión de un envase para alimentos.
- 10
- 15 Básicamente, los monómeros de mono- y di-fosfatos de alquilo C₄₋₁₀ pueden presentar en cada caso el mismo radical alquilo C₄₋₁₀ tal como, por ejemplo, en cada caso un radical butilo, o radicales alquilo C₄₋₁₀ distintos entre sí tales como, por ejemplo, un radical propilo en el monómero de monofosfato de alquilo y pentilo en el monómero de difosfato de alquilo. Sin embargo, buenos resultados se obtienen particularmente cuando el monómero de monofosfato de alquilo y el monómero de difosfato de alquilo presentan en cada caso el mismo radical alquilo C₄₋₁₀.
- 20 Se prefiere, además, que tanto el monómero de monofosfato de alquilo como el monómero de difosfato de alquilo C₄₋₁₀ presenten uno o bien dos radicales alquilo C₄₋₆.

En este caso, se obtienen resultados particularmente buenos cuando el monómero de monofosfato de alquilo C₄₋₁₀ es un monómero de monofosfato de butilo y el monómero de difosfato de alquilo C₄₋₁₀ es un monómero de fosfato de dibutilo.

- 25 Tal como se expone precedentemente, la mezcla a base de al menos un monómero de monofosfato de alquilo C₄₋₁₀ y al menos un monómero de difosfato de alquilo C₄₋₁₀ en la síntesis del copolímero en el que la relación molar de radicales alquilo C₄₋₁₀ ramificados, referido a la suma de radicales alquilo C₄₋₁₀ lineales y ramificados, asciende a 10 hasta 90%, conduce a que el producto de reacción contenga cantidades sólo muy pequeñas de compuestos de bajo peso molecular capaces de migrar con un límite de migración específico extremadamente bajo, por lo cual este producto es extraordinariamente adecuado como inductor de la adherencia, en particular para tintas de imprenta o bien lacas de imprenta para la impresión de un envase para alimentos. En este caso, se obtienen resultados particularmente buenos cuando la relación molar de radicales alquilo C₄₋₁₀ ramificados, referido a la suma de radicales alquilo C₄₋₁₀ lineales y ramificados en el copolímero, asciende a 20 hasta 80%, de manera particularmente preferida a 30 hasta 70%, más preferiblemente a 40 hasta 60%, de manera muy particularmente preferida a 45 hasta 55% tal como, por ejemplo, aproximadamente a 50%.
- 30
- 35

- En un perfeccionamiento de la idea de la invención se propone combinar las dos formas de realización antes mencionadas. Según ello, es particularmente ventajoso que el monómero de monofosfato de alquilo C₄₋₁₀ sea un monómero de monofosfato de butilo y que el monómero de difosfato de alquilo C₄₋₁₀ sea un monómero de difosfato de butilo, ascendiendo la relación molar de radicales iso-butilo, referido a la suma de radicales iso-butilo y radicales n-butilo en el copolímero, a 20 hasta 80%, preferiblemente a 30 hasta 70%, de manera particularmente preferida a 40 hasta 60% y de manera muy particularmente preferida a 45 hasta 55%. Un inductor de la adherencia de este tipo presenta no sólo una muy buena adherencia sobre el sustrato de material sintético tal como, por ejemplo, uno a base de poli(tereftalato de etileno) o poliamida, sino que contiene sólo muy pocos compuestos de bajo peso molecular y, particularmente, cantidades sólo muy pequeñas de trifosfato de butilo, de modo que el límite de migración puede ser mantenido sin problemas.
- 40
- 45

- En particular, la solución de un inductor de la adherencia de este tipo, referido a su formulación total, contiene preferiblemente menos de 0,25% en peso de fosfato de tributilo. Además, se prefiere que la cantidad de fosfato de tributilo contenido en el inductor de la adherencia ascienda a menos de 0,20% en peso, más preferiblemente como máximo a 0,15% en peso, de manera particularmente preferida como máximo a 0,10% en peso, todavía más preferiblemente como máximo a 0,075% en peso, de manera muy particularmente preferida, como máximo a 0,06% en peso y lo más preferiblemente, como máximo a 0,04% en peso. Inductores de la adherencia de este tipo no presentan prácticamente potencial de migración alguno, dado que el componente inductor de la adherencia está presente en forma de polímero y el contenido en componentes de bajo peso molecular de la síntesis es extremadamente bajo.
- 50

- 55 De acuerdo con otra forma de realización particularmente preferida de la presente invención, el peso molecular medio ponderal del copolímero en el inductor de la adherencia de acuerdo con la invención asciende a 800 hasta 10.000 g/mol, más preferiblemente a 1.000 hasta 2.000 g/mol y de manera particularmente preferida a 1.000 hasta 1.500 g/mol. De acuerdo con la presente invención, el peso molecular del copolímero se determina mediante cromatografía de permeación en gel.

No sólo en relación con la mejora de la adherencia de la tinta de imprenta o bien de la laca de imprenta al sustrato a imprimir, sino, en particular, también en relación con una capacidad de migración particularmente baja del inductor de la adherencia, en un perfeccionamiento del pensamiento de la invención se propone que el inductor de la adherencia contenga menos de 60% en peso, preferiblemente menos de 50% en peso, de manera particularmente preferida menos de 45% en peso y de manera muy particularmente preferida como máximo 40% en peso de compuestos con un peso molecular medio ponderal de menos de 1.000 g/mol.

Resultados particularmente buenos se obtienen cuando se combinan las dos formas de realización antes mencionadas, es decir, cuando el peso molecular medio ponderal del copolímero en el inductor de la adherencia asciende a 1.000 hasta 2.000 g/mol y el inductor de la adherencia contiene menos de 40% en peso de compuestos con un peso molecular medio ponderal menor que 1.000 g/mol.

Preferiblemente, la relación molar de grupos P-OH contenidos en los monómeros de mono- y di-fosfato de alquilo C₄₋₁₀, preferiblemente, monómeros de mono- y di-fosfato de dibutilo, al metal en el monómero de titanato de alquilo C₁₋₅ y/o el monómero de zirconato de alquilo C₁₋₅ asciende a 0,5:1 hasta 2,5:1. Esto conduce a una composición de adherencia particularmente buena y que presenta un bajo potencial de migración. En el caso de esta forma de realización de la presente invención se prefiere particularmente que la relación antes mencionada ascienda a 1:1 hasta 2:1, de manera particularmente preferida a 1,3:1 hasta 1,8:1 y de manera muy particularmente preferida a 1,5:1 hasta 1,7:1.

Como componente i), en el copolímero del inductor de la adherencia de acuerdo con la invención, conforme a otra forma de realización particularmente preferida de la presente invención está contenido preferiblemente un monómero de titanato de alquilo C₁₋₅ lineal o ramificado. Resultados particularmente buenos, en particular con relación a la capacidad de adherencia, se obtienen en este caso cuando el copolímero contenga como componente i) un monómero de tetratitanato de alquilo C₁₋₅, de manera particularmente preferida un monómero de tetratitanato de alquilo C₂₋₄, de manera muy particularmente preferida un monómero de tetratitanato de propilo y lo más preferiblemente tetratitanato de isopropilo.

De acuerdo con una forma de realización muy particularmente preferida de la presente invención, el copolímero del inductor de la adherencia se compone de al menos un monómero de tetratitanato de isopropilo, al menos un monómero de monofosfato de butilo y al menos un monómero de difosfato de dibutilo, comprendiendo los monómeros de mono- y di-fosfato de dibutilo tanto radicales iso-butilo como radicales n-butilo, ascendiendo la relación molar de radicales iso-butilo, referido a la suma de radicales iso-butilo y radicales n-butilo en el copolímero, a 10 hasta 90%.

Resultados particularmente buenos se obtienen en la forma de realización precedente cuando la relación molar de radicales iso-butilo, referido a la suma de radicales iso-butilo y radicales n-butilo en el copolímero ascienda a 20 hasta 80%, de manera particularmente preferida a 30 hasta 70%, más preferiblemente a 40 hasta 60% y de manera muy particularmente preferida a 45 hasta 55% y cuando la relación molar de monómero de titanato, referido a la suma de monómero de titanato, monómero de monofosfato de butilo y monómero de difosfato de butilo en el copolímero ascienda a 25 hasta 75% y de manera particularmente preferida a 40 a 60% tal como, por ejemplo, aproximadamente a 50%.

Un procedimiento adecuado para la preparación del inductor de la adherencia de acuerdo con la invención comprende, por ejemplo, las siguientes etapas:

- a) proporcionar una mezcla a base de un n-alcohol C₄₋₁₀, un iso-alcohol C₄₋₁₀ y pentóxido de fósforo,
- b) hacer reaccionar la mezcla proporcionada en la etapa a) a 60 hasta 150°C durante 0,1 a 5 horas, preferiblemente a 80 hasta 100°C durante 0,25 a 2 horas,
- c) enfriar la mezcla de reacción hasta 0 a 50°C, preferiblemente a la temperatura ambiente,
- d) añadir titanato de alquilo C₁₋₅ y/o zirconato de alquilo C₁₋₅ a la mezcla obtenida en la etapa c),
- e) hacer reaccionar la mezcla proporcionada en la etapa d) a 40 hasta 150°C durante 0,1 a 5 horas, preferiblemente a 70 hasta 90°C durante 1 a 3 horas,
- f) enfriar la mezcla de reacción hasta 0 a 50°C, preferiblemente a la temperatura ambiente, y
- g) añadir opcionalmente alcohol C₁₋₅ y/o diluyente.

De manera correspondiente, un procedimiento para la preparación del copolímero muy particularmente preferido conforme a la presente invención, que se compone de al menos un monómero de tetratitanato de isopropilo, al menos un monómero de monofosfato de butilo y al menos un monómero de difosfato de dibutilo, comprendiendo los monómeros de mono- y di-fosfato de dibutilo tanto radicales iso-butilo como radicales n-butilo, ascendiendo la relación molar de radicales iso-butilo, referido a la suma de radicales de iso-butilo y radicales n-butilo en el copolímero, a 10 hasta 90%, comprende, por ejemplo, las siguientes etapas:

- a) proporcionar una mezcla a base de n-butanol, iso-butanol y pentóxido de fósforo,
- b) hacer reaccionar la mezcla proporcionada en la etapa a) a 80 hasta 100°C durante 0,25 a 2 horas, preferiblemente a 90 hasta 95°C durante 0,5 a 1 hora,
- c) enfriar la mezcla de reacción hasta 30 a 35°C,
- 5 d) añadir tetraisopropilato de titanio a la mezcla obtenida en la etapa c),
- e) hacer reaccionar la mezcla proporcionada en la etapa d) a 40 hasta 100°C durante 1 a 3 horas, preferiblemente a 80 hasta 90°C durante 1,5 a 2 horas,
- f) enfriar la mezcla de reacción hasta 40 a 50°C, y
- 10 g) añadir isopropanol y/o diluyente opcional, preferiblemente etanol y acetato de etilo, y agitar la mezcla durante 0,1 a 2 horas, preferiblemente 0,5 horas.

Preferiblemente, en la etapa a) se ajusta un índice de acidez entre 300 y 400 y de manera particularmente preferida entre 330 y 350 mg de KOH/g.

15 Además, se prefiere añadir en la etapa a) n-butanol e iso-butanol en cada caso en una cantidad de 1 a 18% en peso, de manera particularmente preferida de 7 a 16% en peso y de manera muy particularmente preferida de 8,5 a 16% en peso, referido a la suma de las cantidades de todos los compuestos añadidos en el procedimiento, es decir, la suma de las cantidades de n-butanol, iso-butanol, pentóxido de fósforo, tetraisopropilato de titanio, isopropanol, etanol y acetato de etilo. En este caso, la relación ponderal de n-butanol e iso-butanol asciende preferiblemente a 1:5 hasta 5:1, de manera particularmente preferida a 1:2 hasta 2:1, de manera muy particularmente preferida a 1:1,5 hasta 1,5:1 y lo más preferiblemente a 1:1,25 hasta 1,25:1, tal como, por ejemplo, aproximadamente 1:1.

20 En un perfeccionamiento de la idea de la invención se propone añadir en la etapa a) pentóxido de fósforo en una cantidad de 1 a 18% en peso, de manera particularmente preferida de 7 a 18% en peso y de manera muy particularmente preferida de 7 a 16% en peso, referido a la suma de las cantidades de todos los compuestos añadidos en el procedimiento, es decir la suma de las cantidades de n-butanol, iso-butanol, pentóxido de fósforo, tetraisopropilato de titanio, isopropanol, etanol y acetato de etilo. En este caso, la relación ponderal de pentóxido de fósforo a la suma de n-butanol e iso-butanol asciende preferiblemente a 1:5 hasta 2:1, de manera particularmente preferida a 1:3 a 1:1, de manera muy particularmente preferida a 1:2,5 hasta 1:1,5 y lo más preferiblemente a 1:2,25 hasta 1:1,75 tal como, por ejemplo, aproximadamente 1:2.

30 Resultados buenos se obtienen particularmente cuando en la etapa b) se añade tetraisopropilato de titanio en una cantidad de 29 a 60% en peso, de manera particularmente preferida de 35 a 60% en peso y de manera muy particularmente preferida de 40 a 60% en peso, referido a la suma de las cantidades de todos los compuestos añadidos en el procedimiento, es decir la suma de las cantidades de n-butanol, iso-butanol, pentóxido de fósforo, tetraisopropilato de titanio, isopropanol, etanol y acetato de etilo. En este caso, la relación ponderal de tetraisopropilato de titanio a la suma de n-butanol e iso-butanol añadidos en la etapa a) asciende preferiblemente a 6:1 hasta 1:1, de manera particularmente preferida a 5:1 hasta 1,25:1, de manera muy particularmente preferida a 3,5:1 hasta 1,5:1 y lo más preferiblemente a 2,75:1 hasta 1,5:1 tal como, por ejemplo, aproximadamente 2:1.

35 Finalmente, en la etapa g) se añade isopropanol preferiblemente en una cantidad de 0 a 20% en peso, de manera particularmente preferida de 5 a 15% en peso y de manera muy particularmente preferida de 5 a 10% en peso, etanol, preferiblemente en una cantidad de 0 a 2,5% en peso, de manera particularmente preferida de 0 a 2% en peso, de manera muy particularmente preferida de 0 a 1,5% en peso y acetato de etilo, preferiblemente en una cantidad de 0 a 2% en peso, de manera particularmente preferida de 0 a 1,5% en peso, de manera muy particularmente preferida de 0 a 1% en peso, en cada caso referido a la suma de las cantidades de todos los compuestos añadidos en el procedimiento, es decir, la suma de las cantidades de n-butanol, iso-butanol, pentóxido de fósforo, tetraisopropilato de titanio, isopropanol, etanol y acetato de etilo.

45 Otro objeto de la presente invención es un inductor de la adherencia, en particular para mejorar la adherencia de una tinta de imprenta o de una laca de imprenta sobre un sustrato, en particular sobre un envase para alimentos, conteniendo el inductor de la adherencia un copolímero que se compone de i) al menos un monómero de titanato de alquilo C₁₋₅ y/o un monómero de zirconato de alquilo C₁₋₅, siendo los radicales alquilo lineales o ramificados, y ii) al menos un monómero de monofosfato de alquilo C₄₋₁₀ y/o al menos un monómero de difosfato de alquilo C₄₋₁₀, conteniendo el inductor de la adherencia menos de 0,25% en peso, preferiblemente como máximo 0,20% en peso, de manera particularmente preferida como máximo 0,15% en peso, más preferiblemente como máximo 0,10% en peso, de manera muy particularmente preferida como máximo 0,075% en peso, todavía más preferiblemente como máximo 0,06% en peso y muy preferiblemente como máximo 0,04% en peso de fosfato de tributilo.

55 En virtud de la pequeña cantidad de fosfato de tributilo como compuesto de bajo peso molecular capaz de migrar, este inductor de la adherencia es extraordinario para uso en una tinta de imprenta o bien en una laca de imprenta para imprimir un envase para alimentos. En particular, una tinta de imprenta o bien laca de imprenta que contiene

este inductor de la adherencia se distingue por una extraordinaria adherencia, en particular sobre envases de material sintético tales como, por ejemplo, aquellos a base de poli(tereftalato de etileno) o a base de poliamida.

En lo que sigue, la presente invención se explica con mayor detalle con ayuda de un ejemplo que explica la invención, pero que no la limita.

5 **Ejemplo**

10 Se mezclaron 13,7 g de n-butanol, 13,7 de iso-butanol y 13,1 g de pentóxido de fósforo, eligiéndose las velocidades de adición de los distintos componentes de modo que la temperatura de la mezcla de reacción ascendiera hasta 90 a 95°C como consecuencia de la reacción exotérmica entre los componentes. El índice de acidez se encontraba en 330 a 350 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se dejó durante 1 hora a esta temperatura y luego se enfrió hasta 30 a 35°C.

A continuación, a la mezcla de reacción se añadieron 48,7 g de tetraisopropilato de titanio, eligiéndose la velocidad de adición de modo que la temperatura de la mezcla de reacción, como consecuencia de la reacción exotérmica entre los componentes, ascendía a 60 hasta 65°C. Después, la mezcla se calentó hasta 80 a 85°C y se dejó a esta temperatura durante 2 horas antes de enfriar la mezcla de reacción a 40 hasta 45°C.

15 Después de ello, a la mezcla se añadieron 9,2 g de alcohol isopropílico y 1,6 g de una mezcla a base de etanol y acetato de etilo en una relación ponderal de 90:10, y la composición así obtenida se agitó durante 30 min.

Se obtuvo un copolímero con un peso molecular medio ponderal de 1.350 g/mol, ascendiendo la proporción de compuestos con un peso molecular medio ponderal de menos de 1.000 g/mol en la composición a 35,8%. La composición presentaba sólo trazas de compuestos de bajo peso molecular identificados, a saber:

- 20 0,03% en peso de trifosfato de iso-propilo,
 0,02% en peso de trifosfato de n-propilo,
 0,02% en peso de trifosfato de iso-butilo y
 0,04% en peso de trifosfato de n-butilo.

25 Inductores de la adherencia de titanio adquiribles en el comercio conforme al documento WO 2004/053003 A1 contienen la cantidad de 10 a 100 veces de algunas de estas impurezas.

REIVINDICACIONES

1. Inductor de la adherencia, en particular, para mejorar la adherencia de una tinta de imprenta o de una laca de imprenta sobre un sustrato, en particular, sobre un envase para alimentos, en donde el inductor de la adherencia contiene un copolímero que se compone de i) al menos un monómero de titanato de alquilo C₁₋₅ y/o un monómero de zirconato de alquilo C₁₋₅, siendo los radicales alquilo lineales o ramificados, ii) al menos un monómero de monofosfato de alquilo C₄₋₁₀ y iii) al menos un monómero de difosfato de alquilo C₄₋₁₀, comprendiendo los monómeros de mono- y di-fosfato de alquilo C₄₋₁₀ radicales alquilo C₄₋₁₀ tanto lineales como ramificados, ascendiendo la relación molar de radicales alquilo C₄₋₁₀ ramificados, referido a la suma de alquilo C₄₋₁₀ lineales y ramificados en el copolímero, a 10 hasta 90%.
2. Inductor de la adherencia según la reivindicación 1, caracterizado por que los monómeros de mono- y di-fosfato de alquilo C₄₋₁₀ presentan en cada caso el mismo radical alquilo C₄₋₁₀.
3. Inductor de la adherencia según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que los monómeros de mono- y di-fosfato de alquilo C₄₋₁₀ presentan en cada caso el mismo radical alquilo C₄₋₆.
4. Inductor de la adherencia según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el monómero de monofosfato de alquilo C₄₋₁₀ es un monómero de monofosfato de butilo y el monómero de difosfato de alquilo C₄₋₁₀ es un monómero de fosfato de dibutilo.
5. Inductor de la adherencia según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la relación molar de radicales alquilo C₄₋₁₀ ramificados, referido a la suma de radicales alquilo C₄₋₁₀ lineales y ramificados en el copolímero, ascienda a 20 hasta 80%, preferiblemente a 30 hasta 70%, de manera particularmente preferida a 40 hasta 60% y de manera muy particularmente preferida a 45 hasta 55%.
6. Inductor de la adherencia según la reivindicación 5, caracterizado por que el monómero de monofosfato de alquilo C₄₋₁₀ es un monómero de monofosfato de butilo y el monómero de difosfato de alquilo C₄₋₁₀ es un monómero de fosfato de dibutilo, ascendiendo la relación molar de radicales iso-butilo, referido a la suma de radicales iso-butilo y radicales n-butilo en el copolímero a 20 hasta 80%, preferiblemente a 30 hasta 70%, de manera particularmente preferida a 40 hasta 60% y de manera muy particularmente preferida a 45 hasta 55%.
7. Inductor de la adherencia según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la cantidad de fosfato de tributilo residual, contenido en la formulación del inductor de la adherencia asciende a menos de 0,25% en peso, preferiblemente como máximo a 0,20% en peso, de manera particularmente preferida, como máximo a 0,15% en peso, más preferiblemente como máximo a 0,10% en peso, de manera muy particularmente preferida como máximo a 0,075% en peso, todavía más preferiblemente como máximo a 0,06% en peso y lo más preferiblemente, como máximo a 0,04% en peso.
8. Inductor de la adherencia según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el peso molecular medio ponderal del copolímero asciende a 800 hasta 10.000 g/mol, preferiblemente a 1.000 hasta 2.000 g/mol y de manera particularmente preferida a 1.000 hasta 1.500 g/mol.
9. Inductor de la adherencia según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el inductor de la adherencia contiene menos de 60% en peso, preferiblemente menos de 50% en peso, de manera particularmente preferida menos de 45% en peso y de manera muy particularmente preferida como máximo 40% en peso de compuestos con un peso molecular medio ponderal de menos de 1.000 g/mol.
10. Inductor de la adherencia según las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado por que el peso molecular medio ponderal del copolímero asciende a 1.000 hasta 2.000 g/mol y el inductor de la adherencia contiene menos de 40% en peso de compuestos con un peso molecular medio ponderal menor que 1.000 g/mol.
11. Inductor de la adherencia según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la relación molar de grupos P-OH contenidos en los monómeros de mono- y di-fosfato de alquilo C₄₋₁₀ en el monómero de titanato de alquilo C₁₋₅ y/o el monómero de zirconato de alquilo C₁₋₅ asciende a 0,5:1 hasta 2,5:1, preferiblemente a 1:1 hasta 2:1, de manera particularmente preferida a 1,3:1 hasta 1,8:1 y de manera muy particularmente preferida a 1,5:1 hasta 1,7:1.
12. Inductor de la adherencia según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como componente i) contiene un monómero de titanato de alquilo C₁₋₅ lineal o ramificado, preferiblemente un monómero de tetratitanato de alquilo C₁₋₅, de manera particularmente preferida un monómero de tetratitanato de alquilo C₂₋₄, de manera muy particularmente preferida un monómero de tetratitanato de propilo y lo más preferiblemente tetratitanato de isopropilo.
13. Inductor de la adherencia según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el copolímero se compone de al menos un monómero de tetratitanato de isopropilo, al menos un monómero de monofosfato de butilo y al menos un monómero de difosfato de dibutilo, comprendiendo los monómeros de mono- y di-fosfato de dibutilo tanto radicales iso-butilo como radicales n-butilo, ascendiendo la relación molar de radicales

iso-butilo, referido a la suma de radicales iso-butilo y radicales n-butilo en el copolímero, a 10 hasta 90%.

14. Procedimiento para la preparación de un inductor de la adherencia según una de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende las siguientes etapas:

- a) proporcionar una mezcla a base de un n-alcohol C₄₋₁₀, un iso-alcohol C₄₋₁₀ y pentóxido de fósforo,
- 5 b) hacer reaccionar la mezcla proporcionada en la etapa a) a 60 hasta 150°C durante 0,1 a 5 horas, preferiblemente a 80 hasta 100°C durante 0,25 a 2 horas,
- c) enfriar la mezcla de reacción hasta 0 a 50°C, preferiblemente a la temperatura ambiente,
- d) añadir titanato de alquilo C₁₋₅ y/o zirconato de alquilo C₁₋₅ a la mezcla obtenida en la etapa c),
- 10 e) hacer reaccionar la mezcla proporcionada en la etapa d) a 40 hasta 150°C durante 0,1 a 5 horas, preferiblemente a 70 hasta 90°C durante 1 a 3 horas,
- f) enfriar la mezcla de reacción hasta 0 a 50°C, preferiblemente a la temperatura ambiente, y
- g) añadir opcionalmente alcohol C₁₋₅ y/o diluyente.