

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 077**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/037** (2014.01)

**C09D 11/10** (2014.01)

**C09D 7/63** (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2016 E 16182993 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 3130644**

54 Título: **Tinta de imprenta y laca de imprenta con excelente adherencia, en especial en envases de productos alimenticios**

30 Prioridad:

**10.08.2015 DE 202015104179 U**

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

**09.05.2019**

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**

**Observaciones:**

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

**ES 2 712 077 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

Tinta de imprenta y laca de imprenta con excelente adherencia, en especial en envases de productos alimenticios

La presente invención se refiere a una tinta de imprenta y a una laca de imprenta con excelente adherencia, en especial en envases de productos alimenticios, y preferiblemente a una tinta para calcografía, una tinta para flexografía, una laca para calcografía y una laca para flexografía.

Las tintas de imprenta, y en especial las lacas de imprenta, deben cumplir una variedad de requisitos para poderse emplear para el estampado de envases de productos alimenticios. Además de una adherencia lo mejor posible de la tinta de imprenta sobre el envase, los componentes de la tinta de imprenta, en tanto éstos no sean productos alimenticios – como es el caso regularmente –, no deben migrar o apenas deben migrar, para que éstos no contaminen el producto alimenticio contenido en el envase. Esto es necesario en especial en el caso en el que el producto alimenticio entra en contacto directo con la tinta de imprenta, como por ejemplo en el caso de un envase de producto alimenticio estampado por el lado interno, pero también en el caso de un envase de producto alimenticio estampado en el lado externo.

Para la mejora de la adherencia de la tinta de imprenta sobre el envase, a tales tintas de imprenta se añaden habitualmente agentes adhesivos. Esto es necesario en especial en el caso de que un envase esté constituido por un material en el que las tintas de imprenta se adhieren solo difícilmente, como por ejemplo por tereftalato de polietileno o por poliamida. Para ser apropiado para el empleo en envases de productos alimenticios, tampoco el promotor de la adhesión puede contener, o puede contener solo muy pocos compuestos migratorios, con el fin de excluir una contaminación del producto alimenticio contenido en el envase.

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

Por el documento WO 2005/097919 A1 es conocido un promotor de la adhesión apropiado para una tinta de imprenta, que es el producto de reacción de un polímero con un compuesto orgánico de fósforo y con un compuesto de titanio, como por ejemplo alcóxido de titanio.

En el documento US 2013/157020 A1 se describe un promotor de la adhesión, que contiene un compuesto orgánico de titanio y una poliamida, pudiendo ser el compuesto orgánico de titanio butilfosfato de titanio.

Por el documento WO 2004/053003 es conocido un promotor de la adhesión para la mejora de la adherencia de una tinta de imprenta sobre un sustrato de material sintético, que contiene el producto de reacción de un compuesto organometálico, tales como, en especial, titanato de tetraisopropilo, y un compuesto orgánico de fósforo, tales como, en especial, fosfato de di-n-butilo, ascendiendo la proporción del número total de grupos P-OH en el éster de fosfato respecto al número de moles de metal en el compuesto organometálico a 3,1 : 1 hasta 8 : 1. En el mercado es conocida una serie de agentes adhesivos distribuidos comercialmente a base de tales productos de reacción de titanato de tetraisopropilo y uno o varios compuestos orgánicos de fósforo. Sin embargo, estos agentes adhesivos presentan una proporción elevada de compuestos de bajo peso molecular, tales como, en especial, fosfato de tri-n-butilo, que presentan una elevada capacidad de migración debido a su bajo peso molecular. Además, para estos compuestos de bajo peso molecular se consideran límites de migración muy bajos, de modo que las tintas de imprenta y las lacas de imprenta que contienen tales agentes adhesivos no son apropiadas, o al menos no son satisfactorias para el estampado de envases de productos alimenticios.

Es tarea de la presente invención proporcionar una tinta de imprenta, o bien una laca de imprenta, que presenta una buena adherencia, en especial también en envases de material sintético, como por ejemplo aquellos a partir de tereftalato de polietileno o poliamida, y que se distingue además por una capacidad de migración muy reducida, de modo que ésta se puede emplear en especial para el estampado de un envase de producto alimenticio.

Según la invención, esta tarea se soluciona mediante una tinta de imprenta o una laca de imprenta, en especial para el estampado de envases de productos alimenticios, que contiene:

- a) al menos una resina aglutinante,
- b) al menos un disolvente y
- c) al menos un promotor de la adhesión,

Conteniendo el promotor de la adhesión un copolímero que está compuesto por i) al menos un monómero de titanato de alquilo  $C_{1-5}$  y/o un monómero de circonato de alquilo  $C_{1-5}$ , siendo los restos alquilo lineales o ramificados, y ii) al menos un monómero de fosfato de mono-alquilo  $C_{4-10}$  y/o al menos un monómero de fosfato de di-alquilo  $C_{4-10}$ , comprendiendo los monómeros de fosfato de mono- y di-alquilo  $C_{4-10}$  restos alquilo  $C_{4-10}$  tanto lineales como también ramificados, conteniendo la formulación de promotor de la adhesión menos de un 0,25 % en peso de fosfato de tributilo, y ascendiendo la proporción molar de restos alquilo  $C_{4-10}$  ramificados respecto a la suma de restos alquilo  $C_{4-10}$  lineales y ramificados a un valor de 10 hasta 90 % en el copolímero del promotor de la adhesión.

Esta solución se basa en el conocimiento sorprendente de que, tras la síntesis de un copolímero a partir de i) al menos un monómero de titanato de alquilo  $C_{1-5}$  y/o un monómero de circonato de alquilo  $C_{1-5}$  y ii) al menos un monómero de fosfato de monoalquilo  $C_{4-10}$  y/o al menos un monómero de fosfato de dialquilo  $C_{4-10}$ , comprendiendo los monómeros de fosfato de mono- y dialquilo  $C_{4-10}$  restos alquilo  $C_{4-10}$  tanto lineales como también ramificados, en proporciones molares apropiadas y bajo condiciones de reacción apropiadas, en el producto de reacción están contenidos solo cantidades muy reducidas de compuestos aptos para migración de bajo peso molecular, con límites de migración específicos muy bajos (10 ppb), de modo que éste es extraordinariamente apropiado como promotor de la adhesión, en especial para tintas de imprenta y lacas de imprenta, para el estampado de un envase de producto alimenticio. Estas tintas de imprenta, o bien estas lacas de imprenta, se distinguen en especial por una extraordinaria adherencia, en especial sobre envases de material sintético, tales como, por ejemplo, aquellos de tereftalato de polietileno o poliamida, y además por una capacidad de migración muy reducida, de modo que estas tintas de imprenta, o bien estas lacas de imprenta, son extraordinariamente apropiadas en especial para el estampado de un envase de productos alimenticios. La presente invención es apropiada sobre todo para tintas de calcografía, tintas de flexografía, lacas de calcografía y lacas de flexografía.

Se obtienen valores de migración especialmente reducidos y, por consiguiente propiedades especialmente buenas para el estampado de envases de productos alimenticios si la tinta de imprenta según la invención, o bien la laca de imprenta según la invención, contiene un promotor de la adhesión que presenta un contenido en fosfato de tributilo como máximo de 0,20 % en peso, preferiblemente como máximo de 0,15 % en peso, de modo especialmente preferible como máximo de 0,10 % en peso, de modo muy especialmente preferible como máximo de 0,075 % en peso, de modo más preferible como máximo de 0,06 % en peso, y del modo más preferible como máximo de 0,04 % en peso.

Por consiguiente, respecto a un contenido en promotor de la adhesión preferible de menos de 5 % en peso, la tinta de imprenta según la invención, o bien la laca de imprenta según la invención, contiene como máximo 75 ppm, preferiblemente como máximo 50 ppm, de modo más preferible como máximo 25 ppm, de modo especialmente preferible como máximo 20 ppm, en especial preferiblemente como máximo 15 ppm, muy preferiblemente como máximo 10 ppm, y del modo más preferible como máximo 5 ppm de fosfato de tributilo. Tales tintas de imprenta, o bien lacas de imprenta, no presentan prácticamente potencial de migración.

En el perfeccionamiento del pensamiento de la invención se propone que el promotor de la adhesión contenga un copolímero, que está constituido por i) al menos un monómero de titanato de alquilo  $C_{1-5}$  y/o un monómero de circonato de alquilo  $C_{1-5}$ , siendo los restos alquilo lineales o ramificados, ii) al menos un monómero de fosfato de mono-alquilo  $C_{4-10}$  y iii) al menos un monómero de fosfato de di-alquilo  $C_{4-10}$ .

En principio, los monómeros de fosfato de mono- y di-alquilo  $C_{4-10}$  pueden presentar respectivamente el mismo resto alquilo  $C_{4-10}$ , tales como, por ejemplo, respectivamente un resto butilo, o restos alquilo  $C_{4-10}$  diferentes entre sí, tales como, por ejemplo, un resto propilo en el monómero de fosfato de monoalquilo, y pentilo en el monómero de fosfato de dialquilo. No obstante, se obtienen buenos resultados si el monómero de fosfato de monoalquilo y el monómero de fosfato de dialquilo presentan respectivamente el mismo resto alquilo  $C_{4-10}$ .

Además es preferible que tanto el monómero de fosfato de monoalquilo como también el monómero de fosfato de di-alquilo  $C_{4-10}$  presenten respectivamente uno, o bien dos restos alquilo  $C_{4-6}$ .

En este caso se obtienen resultados especialmente buenos si el monómero de fosfato de mono-alquilo  $C_{4-10}$  es monómero de fosfato de monobutilo, y el monómero de fosfato de di-alquilo  $C_{4-10}$  es monómero de fosfato de dibutilo.

En el ámbito de la presente invención se descubrió sorprendentemente que la mezcla de al menos un monómero de fosfato de mono-alquilo  $C_{4-10}$  y/o al menos un monómero de fosfato de di-alquilo  $C_{4-10}$ , comprendiendo los monómeros de fosfato de mono- y di-alquilo  $C_{4-10}$  restos alquilo  $C_{4-10}$  tanto lineales como también ramificados, en la síntesis del copolímero, conduce a que el producto de reacción contenga cantidades especialmente reducidas de compuestos aptos para migración de bajo peso molecular, y en especial cantidades muy reducidas de fosfato de tributilo, es decir, en la suma de fosfato de tri-n-butilo y fosfato de tri-iso-butilo, si la proporción molar de restos alquilo  $C_{4-10}$  ramificados, respecto a la suma de restos alquilo  $C_{4-10}$  lineales y ramificados, asciende a un valor de 10 hasta 90 %. Por lo tanto, las tintas de imprenta, o bien las lacas de imprenta con un promotor de la adhesión que contiene tal copolímero, son apropiadas para el estampado de un envase de productos alimenticios de modo especialmente extraordinario. En este caso, se obtienen resultados especialmente buenos si la proporción molar de restos alquilo  $C_{4-10}$  ramificados, respecto a la suma de restos alquilo  $C_{4-10}$  lineales y ramificados en el copolímero, asciende a 20 hasta 80 %, de modo especialmente preferible a 30 hasta 70 %, de modo más preferible a 40 hasta 60 %, y de modo muy especialmente preferible a 45 hasta 55 %, como por ejemplo aproximadamente 50 %.

En el perfeccionamiento de la presente invención se propone combinar entre sí ambas formas de realización citadas. Según esto es especialmente ventajoso que el monómero de fosfato de mono-alquilo  $C_{4-10}$  en el copolímero del promotor de la adhesión sea un monómero de fosfato de monobutilo y el monómero de fosfato de di-alquilo  $C_{4-10}$  sea un monómero de fosfato de dibutilo, ascendiendo la proporción molar de restos iso-butilo, respecto a la suma de restos iso-butilo y restos n-butilo en el copolímero, a 20 hasta 80 %, preferiblemente 30 hasta 70 %, de modo especialmente preferible 40 hasta 60 %, y de modo muy especialmente preferible a 45 hasta 55 %. Una tinta de imprenta, o bien una laca de imprenta con tal promotor de la adhesión, no presenta adherencia o presenta solo una adherencia muy

reducida sobre un sustrato de material sintético, tales como, por ejemplo, aquellos a partir de tereftalato de polietileno o poliamida, sino que solo contiene muy pocos compuestos de bajo peso molecular, y en especial solo cantidades muy reducidas de fosfato de tributilo.

5 Según otra forma especialmente preferible de realización de la presente invención, el peso molecular promedio en peso del copolímero en el promotor de la adhesión de la tinta de imprenta según la invención, o bien de la laca de imprenta según la invención, asciende a 800 hasta 10000 g/mol, de modo más preferible 1000 a 2000 g/mol, y de modo especialmente preferible 1000 a 1500 g/mol. Según la presente invención, el peso molecular del copolímero se determina mediante cromatografía de permeación en gel.

10 No solo respecto a la mejora de la adherencia de la tinta de imprenta según la invención, o bien de la laca de imprenta según la invención, en el sustrato a estampar, sino en especial también respecto a una capacidad de migración especialmente baja de la tinta de imprenta, o bien de la laca de imprenta, en el perfeccionamiento del pensamiento de la invención se propone que el promotor de la adhesión de la tinta de imprenta según la invención, o bien de la laca de imprenta según la invención, contenga menos de 60 % en peso, preferiblemente menos de 50 % en peso, de modo especialmente preferible menos de 45 % en peso, y de modo muy especialmente preferible como máximo 40 % en peso de compuestos con un peso molecular promedio en peso de menos de 1000 g/mol.

15 Se obtienen resultados especialmente buenos si se combinan ambas formas de realización citadas anteriormente, es decir, si el peso molecular promedio en peso del copolímero en el promotor de la adhesión de la tinta de imprenta según la invención, o bien de la laca de imprenta según la invención, asciende a 1000 hasta 2000 g/mol, y el promotor de la adhesión de la tinta de imprenta según la invención, o bien de la laca de imprenta según la invención, contiene menos de 40 % en peso de compuestos con un peso molecular promedio en peso de menos de 1000 g/mol.

20 La proporción molar de grupo P-OH contenidos en los monómeros de fosfato de mono- y di-alquilo C<sub>4-10</sub>, preferiblemente monómeros de fosfato de mono- y dibutilo, respecto al metal en el monómero de titanato de alquilo C<sub>1-5</sub> y/o monomero de circonato de alquilo C<sub>1-5</sub> del copolímero del agentes adhesivo de la tinta de imprenta según la invención, o bien de la laca de imprenta según la invención, asciende preferiblemente a 0,5:1 hasta 2,5:1. Esto conduce a una composición que especialmente adherente y que presenta poco potencial de migración. En esta forma de realización de la presente invención es especialmente preferible que la proporción citada anteriormente ascienda a 1:1 hasta 2:1, de modo más preferible 1,3:1 a 1,8:1, y de modo muy especialmente preferible 1,5:1 a 1,7:1.

25 Como componente i), en el copolímero del promotor de la adhesión de la tinta de imprenta según la invención, o bien de la laca de imprenta según la invención, conforme a otra forma especialmente preferible de realización de la presente invención, está contenido preferiblemente un monómero de titanato de alquilo C<sub>1-5</sub> lineal o ramificado. En este caso, se obtienen resultados especialmente buenos, en especial respecto a la adherencia, si el copolímero contiene como componente i) un monómero de titanato de tetra-alquilo C<sub>1-5</sub>, de modo especialmente preferible un monómero de titanato de tetra-alquilo C<sub>2-4</sub>, de modo muy especialmente preferible un monómero de titanato de tetrapropilo, y del modo más preferible titanato de tetraisopropilo.

30 Según una forma especialmente preferible de realización de la presente invención, el copolímero del promotor de la adhesión de la tinta de imprenta según la invención, o bien de la laca de imprenta según la invención, está compuesto por al menos un monómero de titanato de tetraisopropilo, al menos un monómero de fosfato de monobutilo, y al menos un monómero de fosfato de dibutilo, comprendiendo los monómeros de fosfato de mono- y dibutilo tanto restos iso-butilo como también restos n-butilo, ascendiendo a un valor de 10 hasta 90 % la proporción molar de restos iso-butilo, referida a la suma de restos iso-butilo y restos n-butilo en el copolímero.

35 Se obtienen resultados especialmente buenos en la anterior forma de realización si la proporción molar de restos iso-butilo, referida a la suma de restos iso-butilo y restos n-butilo en el copolímero del promotor de la adhesión de la tinta de imprenta según la invención, o bien de la laca de imprenta según la invención, asciende a 40 hasta 60 %, y de modo especialmente preferible a 45 hasta 55 %.

40 Para obtener por una parte una mejora suficiente de la adherencia de la tinta de imprenta según la invención, o bien de la laca de imprenta según la invención, pero no empeorar por otra parte las propiedades relevantes para la técnica de impresión de la tinta de imprenta según la invención, o bien de la laca de imprenta según la invención, en el perfeccionamiento del pensamiento de la invención se propone que la tinta de imprenta según la invención, o bien la laca de imprenta según la invención, contenga 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 0,5 a 5 % en peso, y de modo especialmente preferible 1 a 3 % en peso del promotor de la adhesión descrito anteriormente. En este caso, el promotor de la adhesión contiene preferiblemente al menos 40 % en peso, y de modo especialmente preferible al menos 50 % en peso de copolímero, de modo que la tinta de imprenta según la invención, o bien la laca de imprenta según la invención, contiene preferiblemente 0,05 a 6 % en peso, preferiblemente 0,25 a 6 % en peso, y de modo especialmente preferible 0,5 a 3 % en peso del copolímero descrito anteriormente.

45 En principio, la tinta de imprenta según la invención, o bien la laca de imprenta según la invención, puede presentar cualquier resina aglutinante apropiada, y en especial uno o varios agentes aglutinantes apropiados para una tinta de calcografía y flexografía, o bien para una laca de calcografía y flexografía. Se obtienen buenos resultados en especial para una tinta de calcografía y flexografía, o bien para una laca de calcografía y flexografía según la invención, si ésta

contiene como resina aglutinante al menos un compuesto seleccionado a partir del grupo constituido por nitrocelulosa, poliuretanos, resinas de maleinato, resinas sintéticas, poliamidas, acrilatos, y cualquier mezcla de dos o más de los compuestos citados anteriormente.

5 La tinta de imprenta según la invención, o bien la laca de imprenta según la invención, en especial si ésta se debe emplear como tinta de calcografía y flexografía, o bien para una laca de calcografía y flexografía, contiene preferiblemente 1 a 15 % en peso, y preferiblemente 2 a 10 % en peso de nitrocelulosa, y opcionalmente 0 a 30 % en peso, y preferiblemente 2 a 25 % en peso de al menos una resina ulterior seleccionada a partir del grupo constituido por poliuretanos, resinas de maleinato, resinas sintéticas, poliamidas, acrilatos u otros agentes aglutinantes, y cualquier mezcla de dos o más de los compuestos citados anteriormente.

10 En principio, la tinta de imprenta según la invención, o bien la laca de imprenta según la invención, puede contener cualquier disolvente apropiado. En especial para el caso de que la tinta de imprenta según la invención, o bien la laca de imprenta según la invención, se deba formular como tinta de calcografía y flexografía, o bien como laca de calcografía y flexografía, se ha mostrado ventajoso que la tinta de imprenta, o bien la laca de imprenta, contenga como disolvente al menos un compuesto seleccionado a partir del grupo constituido por etanol, acetato de etilo, isopropanol, metoxipropanol, etoxipropanol, n-propanol, acetato de n-propilo, acetato de iso-propilo u otros disolventes, y cualquier mezcla de dos o más de los compuestos citados anteriormente.

En tanto la composición se formule como tinta de imprenta, ésta contiene preferiblemente 1 a 50 % en peso, de modo más preferible 5 a 40 % en peso, y de modo especialmente preferible 5 a 35 % en peso de uno o varios pigmentos.

20 La tinta de imprenta según la invención, o bien la laca de imprenta según la invención, puede contener uno o varios aditivos, tales como, preferiblemente, aditivos seleccionados a partir del grupo constituido, a modo de ejemplo, por ceras, antiespumantes, aditivos deslizantes, y cualquier mezcla de dos o más de los compuestos citados anteriormente.

25 Según otra forma especialmente preferible de realización de la presente invención, la tinta de imprenta según la invención, o bien la laca de imprenta según la invención, contiene los siguientes componentes en las cantidades citadas a continuación:

- a) 1 a 40 partes en peso, preferiblemente 5 a 30 partes en peso, y de modo especialmente preferible 10 a 30 partes en peso de resina aglutinante,
  - 30 b) 60 a 90 partes en peso, preferiblemente 70 a 85 partes en peso, y de modo especialmente preferible 75 a 85 partes en peso de disolvente,
  - c) 0,1 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,5 a 5 partes en peso, y de modo especialmente preferible 1 a 3 partes en peso del promotor de la adhesión descrito anteriormente, y
  - 35 d) 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,1 a 5 partes en peso, y de modo especialmente preferible 0,5 a 4 partes en peso de aditivo,
- ascendiendo la suma de componentes a) a d) a 100 partes en peso, así como
- e) 0 a 50 partes en peso, preferiblemente 5 a 40 partes en peso, y de modo especialmente preferible 5 a 35 partes en peso de pigmento.

40 Según una forma muy especialmente preferible de realización de la presente invención, la tinta de imprenta según la invención, o bien la laca de imprenta según la invención, contiene los siguientes componentes en las cantidades citadas a continuación:

- 45 a) Como resina aglutinante 1 a 15 % en peso, y preferiblemente 3 a 10 % en peso de nitrocelulosa, y opcionalmente 1 a 25 % en peso de al menos un compuesto adicional seleccionado a partir del grupo constituido por poliuretanos, resinas de maleinato, resinas sintéticas, poliamidas, acrilatos, y cualquier mezcla de dos o más de los compuestos citados anteriormente,
- 50 b) 70 a 85 partes en peso, y preferiblemente 75 a 85 partes en peso de disolventes seleccionados a partir del grupo constituido por etanol, acetato de etilo, isopropanol, metoxipropanol, etoxipropanol u otros disolventes, y cualquier mezcla de dos o más de los compuestos citados anteriormente,
- c) 0,1 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,5 a 5 partes en peso, y de modo especialmente preferible 1 a 3 partes en peso del promotor de la adhesión descrito anteriormente, y
- 55 d) 0,1 a 5 partes en peso, y preferiblemente 0,5 a 4 partes en peso de aditivo seleccionado a partir del grupo constituido, por ejemplo, por ceras, antiespumantes, aditivos deslizantes, y cualquier mezcla de dos o más de los compuestos citados anteriormente,

ascendiendo la suma de componentes a) a d) a 100 partes en peso, así como

e) 0 a 50 partes en peso, y preferiblemente 5 a 35 partes en peso de pigmento.

5 La tinta de imprenta según la invención, o bien la laca de imprenta según la invención, es apropiada para el estampado de una variedad de soportes de impresión, y en especial para el estampado de aquellos constituidos por tereftalato de polietileno no tratado o pretratado químicamente, como tereftalato de polietileno sometido a tratamiento corona, por poliamida y por poliolefinas, tales como, en especial, polietilenos o polipropilenos, tales como, por ejemplo, polipropileno coextruído estirado (OPP).

10 Como se ha expuesto anteriormente, la tinta de imprenta según la invención es apropiada en especial como tinta para calcografía o tinta para flexografía, y la laca según la invención es apropiado en especial como laca para calcografía o laca para flexografía. En este caso, la tinta de imprenta según la invención y la laca de imprenta según la invención se pueden emplear en especial para la impresión frontal, así como para la impresión de capas intermedias.

15 Una laca de imprenta preferible para la impresión frontal sobre un soporte de impresión, en especial de aluminio, polietileno, polipropileno estirado biaxialmente (BOPP), polipropileno lacado con acrílo estirado, tereftalato de polietileno tratado químicamente y polietileno contraíble, polipropileno contraíble estirado, tereftalato de polietileno contraíble y poliestireno contraíble estirado, contiene preferiblemente:

- 0 a 15 % en peso, de modo especialmente preferible 3 a 10 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 5 a 8 % en peso de nitrocelulosa,
- 20 - 0 a 15 % en peso, de modo especialmente preferible 0 a 10 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 0 a 5 % en peso de poliuretano,
- 0 a 10 % en peso, de modo especialmente preferible 0 a 5 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 2 a 5 % en peso de resina de maleinato,
- 25 - 0,1 a 6 % en peso, de modo especialmente preferible 0,5 a 5 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 1 a 3 % en peso del promotor de la adhesión descrito anteriormente,
- 1 a 6 % en peso, de modo especialmente preferible 1 a 4 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 2 a 4 % en peso de aditivo(s), y
- 30 - 60 a 90 % en peso, de modo especialmente preferible 70 a 90 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 75 a 85 % en peso de disolvente.

35 Además, una laca de imprenta preferible para la impresión de capas intermedias sobre un soporte de impresión, en especial de polietileno, polipropileno estirado biaxialmente, polipropileno lacado con acrílo estirado y tereftalato de polietileno tratado químicamente, contiene preferiblemente:

- 3 a 15 % en peso, de modo especialmente preferible 3 a 10 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 3 a 8 % en peso de nitrocelulosa,
- 40 - 1 a 15 % en peso, de modo especialmente preferible 5 a 10 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 7 a 10 % en peso de poliuretano,
- 0 a 10 % en peso, de modo especialmente preferible 0 a 5 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 0 a 1 % en peso de resina de maleinato,
- 45 - 0,1 a 6 % en peso, de modo especialmente preferible 0,5 a 5 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 1 a 3 % en peso del promotor de la adhesión descrito anteriormente,
- 0,5 a 7 % en peso, de modo especialmente preferible 0,5 a 6 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 0,5 a 5 % en peso de aditivo(s), y
- 50 - 60 a 90 % en peso, de modo especialmente preferible 70 a 90 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 75 a 85 % en peso de disolvente.

55 Por el contrario, una laca de imprenta preferible para la impresión de capas intermedias sobre un soporte de impresión, en especial de tereftalato de polietileno tratado químicamente, tereftalato de polietileno sometido a tratamiento corona, de poliamida, poliamida estirada, poliolefinas (en especial polietileno de baja densidad y polietileno de alta densidad), y polipropileno coextruído, estirado, pretratado (OPP), contiene preferiblemente:

- 0 a 15 % en peso, de modo especialmente preferible 1 a 10 % en peso, y de modo muy especialmente

preferible 2 a 5 % en peso de nitrocelulosa,

- 5 - 1 a 30 % en peso, de modo especialmente preferible 5 a 25 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 7 a 20 % en peso de poliamida,
- 0 a 10 % en peso, de modo especialmente preferible 0 a 6 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 0 a 4 % en peso de resina sintética,
- 10 - 0,1 a 6 % en peso, de modo especialmente preferible 0,5 a 5 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 1 a 3 % en peso del promotor de la adhesión descrito anteriormente,
- 0,5 a 7 % en peso, de modo especialmente preferible 0,5 a 6 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 0,5 a 5 % en peso de aditivo(s), y
- 15 - 50 a 90 % en peso, de modo especialmente preferible 60 a 90 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 60 a 85 % en peso de disolvente.

Además, una laca de imprenta preferible para la impresión frontal sobre un soporte de impresión, en especial de papel, papel metalizado, papel forrado con aluminio, lámina de aluminio lacada con nitrocelulosa, papel revestido en el reverso con cloruro de polivinilideno o con polietileno, y lámina lacada con acrílico de polipropileno estirado, contiene preferiblemente:

- 3 a 15 % en peso, de modo especialmente preferible 3 a 10 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 3 a 8 % en peso de nitrocelulosa,
- 25 - 1 a 10 % en peso, de modo especialmente preferible 3 a 7 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 3 a 5 % en peso de plastificante,
- 1 a 10 % en peso, de modo especialmente preferible 1 a 5 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 2 a 5 % en peso de resina sintética,
- 30 - 1 a 5 % en peso, de modo especialmente preferible 1 a 4 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 1 a 3 % en peso del promotor de la adhesión descrito anteriormente,
- 0,5 a 7 % en peso, de modo especialmente preferible 0,5 a 5 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 0,5 a 4 % en peso de aditivo(s), y
- 35 - 60 a 90 % en peso, de modo especialmente preferible 70 a 90 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 75 a 85 % en peso de disolvente.

Finalmente, una laca de imprenta preferible para la impresión frontal sobre un soporte de impresión, en especial de polietileno con baja densidad y polipropileno con baja densidad, contiene preferiblemente:

- 40 - 3 a 15 % en peso, de modo especialmente preferible 3 a 10 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 3 a 8 % en peso de nitrocelulosa,
- 5 a 15 % en peso, de modo especialmente preferible 9 a 15 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 9 a 12 % en peso de poliamida,
- 45 - 1 a 10 % en peso, de modo especialmente preferible 1 a 5 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 2 a 5 % en peso de resina sintética,
- 0,5 a 5 % en peso, de modo especialmente preferible 0,5 a 3 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 1 a 2 % en peso del promotor de la adhesión descrito anteriormente,
- 50 - 0,5 a 7 % en peso, de modo especialmente preferible 0,5 a 5 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 0,5 a 4 % en peso de aditivo(s), y
- 55 - 60 a 90 % en peso, de modo especialmente preferible 70 a 90 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 75 a 85 % en peso de disolvente.

Todas las anteriores lacas de imprenta se pueden formular también como tinta de imprenta mediante la adición de pigmento, ascendiendo el contenido en pigmento preferiblemente a 1 hasta 50 % en peso, de modo especialmente preferible 5 a 40 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 5 a 35 % en peso.

Un procedimiento apropiado para la producción del promotor de la adhesión contenido en la tinta de imprenta según la invención, o bien la laca de imprenta según la invención, comprende, por ejemplo, los siguientes pasos:

- a) proporcionar una mezcla constituida por un n-alcohol C<sub>4-10</sub>, un iso-alcohol C<sub>4-10</sub> y pentóxido de fósforo,
- 5 b) hacer reaccionar la mezcla proporcionada en el paso a) a una temperatura de 60 hasta 150°C durante 0,1 a 5 horas, preferiblemente a una temperatura de 80 hasta 100°C durante 0,25 a 2 horas,
- c) refrigerar la mezcla de reacción a 0 hasta 50°C, preferiblemente a temperatura ambiente,
- 10 d) añadir un titanato de alquilo C<sub>1-5</sub> y/o circonato de alquilo C<sub>1-5</sub> a la mezcla obtenida en el paso c),
- e) hacer reaccionar la mezcla proporcionada en el paso d) a una temperatura de 40 hasta 150°C durante 0,1 a 5 horas, preferiblemente a una temperatura de 70 hasta 90°C durante 1 a 3 horas,
- 15 f) refrigerar la mezcla de reacción a una temperatura de 0 hasta 50°C, preferiblemente a temperatura ambiente,
- g) opcionalmente añadir alcohol C<sub>1-5</sub> y/o agente diluyente.

Por consiguiente, un procedimiento para la producción del copolímero según la presente invención, contenido de modo muy especialmente preferible como promotor de la adhesión en la tinta de imprenta según la invención, o bien la laca de imprenta según la invención, que está compuesta al menos por un monómero de titanato de tetraisopropilo, al menos un monómero de fosfato de monobutilo y al menos un monómero de fosfato de dibutilo, comprendiendo los monómeros de fosfato de mono- y dibutilo tanto restos iso-butilo como también restos n-butilo, ascendiendo a un valor de 10 hasta 90 % la proporción molar de restos iso-butilo, referida a la suma de restos iso-butilo y restos n-butilo en el copolímero, comprende los siguientes pasos:

- a) proporcionar una mezcla constituida por n-butanol, iso-butanol y pentóxido de fósforo,
- b) hacer reaccionar la mezcla proporcionada en el paso a) a una temperatura de 80 hasta 100°C durante 0,25 a 2 horas, preferiblemente a una temperatura de 90 hasta 95°C durante 0,5 a 1 hora,
- 30 c) refrigerar la mezcla de reacción a una temperatura de una temperatura de 30 hasta 35°C,
- d) añadir un tetraisopropilato de titanio a la mezcla obtenida en el paso c),
- e) hacer reaccionar la mezcla proporcionada en el paso d) a una temperatura de 40 hasta 100°C durante 1 a 3 horas, preferiblemente a una temperatura de 80 hasta 90°C durante 1,5 a 2 horas,
- 35 f) refrigerar la mezcla de reacción a una temperatura de 40 hasta 50°C, y
- g) añadir isopropanol y/u opcionalmente agente diluyente, preferiblemente etanol y acetato de etilo, y agitar la mezcla durante 0,1 a 2 horas, preferiblemente 0,5 horas.
- 40

En el paso a) se ajusta preferiblemente un índice de ácido entre 300 y 400, y de modo especialmente preferible entre 330 y 350 mg de KOH/g.

Además es preferible añadir en el paso a) n-butanol e iso-butanol respectivamente en una cantidad de 1 a 18 % en peso, de modo especialmente preferible de 8,5 a 16 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 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 proporción ponderal de n-butanol e iso-butanol asciende preferiblemente a 1:5 hasta 5:1, de modo especialmente preferible 1:2 a 2:1, de modo muy especialmente preferible 1:1,5 a 1,5:1, y del modo más preferible 1:1,25 a 1,25:1, como por ejemplo aproximadamente 1:1.

En el perfeccionamiento del pensamiento de la invención se propone añadir en el paso a) pentóxido de fósforo en una cantidad de 1 a 18 % en peso, de modo especialmente preferible de 7 a 18 % en peso, y de modo muy especialmente preferible 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 proporción ponderal de pentóxido de fósforo respecto a la suma de n-butanol e iso-butanol asciende preferiblemente a 1:5 hasta 2:1, de modo especialmente preferible 1:3 a 1:1, de modo muy especialmente preferible 1:2,5 a 1:1,5, y del modo más preferible 1:2,25 a 1:1,75, como por ejemplo aproximadamente 1:2.

Se obtienen buenos resultados en especial si en el paso d) se añade tetraisopropilato de titanio en una cantidad de



29 a 60 % en peso, de modo especialmente preferible de 35 a 60 % en peso, y de modo muy especialmente preferible de 40 a 60 % en peso, referido a la suma 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 proporción ponderal de tetraisopropilato de titanio respecto a la suma de n-butanol e iso-butanol añadidos en el paso a) asciende preferiblemente a 6:1 hasta 1:1, de modo especialmente preferible 5:1 a 1,25:1, de modo muy especialmente preferible 3,5:1 a 1,5:1, y del modo más preferible 2,75:1 a 1,75:1, como por ejemplo aproximadamente 2:1.

Finalmente, en el paso g) se añaden isopropanol preferiblemente en una cantidad de 0 a 20 % en peso, de modo especialmente preferible de 5 a 15 % en peso, y de modo muy especialmente preferible de 5 a 10 % en peso, etanol preferiblemente en una cantidad de 0 a 2,5 % en peso, de modo especialmente preferible de 0 a 2 % en peso, y de modo muy especialmente preferible de 0 a 1,5 % en peso, y acetato de etilo preferiblemente en una cantidad de 0 a 2 % en peso, de modo especialmente preferible de 0 a 1,5 % en peso, y de modo muy especialmente preferible de 0 a 1 % en peso, referido respectivamente a la suma 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.

Un procedimiento para la producción de una tinta de imprenta o de una laca de imprenta según la presente invención comprende el mezclado de un promotor de la adhesión, como el producido previamente, con resina aglutinante y disolvente.

Además se da a conocer una tinta de imprenta o una laca de imprenta, en especial para el estampado de envases de productos alimenticios, que contiene:

- a) al menos una resina aglutinante,
- b) al menos un disolvente y
- c) al menos un promotor de la adhesión,

Conteniendo el promotor de la adhesión un copolímero que está compuesto por i) al menos un monómero de titanato de alquilo  $C_{1-5}$  y/o un monómero de circonato de alquilo  $C_{1-5}$ , siendo los restos alquilo lineales o ramificados, y ii) al menos un monómero de fosfato de mono-alquilo  $C_{4-10}$  y/o al menos un monómero de fosfato de di-alquilo  $C_{4-10}$ , conteniendo el promotor de la adhesión menos de un 0,25 % en peso de fosfato de tributilo.

Debido a la cantidad reducida de fosfato de tributilo como compuesto apto para migración de bajo peso molecular, esta tinta de imprenta, o bien esta laca de imprenta, es extraordinariamente apropiada para el estampado de un envase de productos alimenticios. La tinta de imprenta, o bien la laca de imprenta que contiene este promotor de la adhesión, se distingue en especial por una extraordinaria adherencia, en especial sobre envases de material sintético, tales como, por ejemplo, de tereftalato de polietileno o de poliamida. La presente invención es apropiada sobre todo para tintas para calcografía, tintas para flexografía, lacas para calcografía y lacas para flexografía.

La cantidad de fosfato de tributilo contenido en el promotor de la adhesión asciende como máximo a 0,20 % en peso, preferiblemente como máximo a 0,15 % en peso, de modo especialmente preferible como máximo a 0,10 % en peso, de modo muy especialmente preferible como máximo a 0,075 % en peso, de modo más preferible como máximo a 0,06 % en peso, y del modo más preferible como máximo a 0,04 % en peso.

Además es preferible que la tinta de imprenta, o bien la laca de imprenta, contenga como máximo 75 ppm, preferiblemente como máximo 50 ppm, de modo más preferible como máximo 25 ppm, de modo especialmente preferible como máximo 20 ppm, en especial preferiblemente como máximo 15 ppm, muy preferiblemente como máximo 10 ppm, y del modo más preferible como máximo 5 ppm de fosfato de tributilo.

## REIVINDICACIONES

1.- Tinta de imprenta o laca de imprenta, en especial para el estampado de envases de productos alimenticios, que contiene:

- 5
- a) al menos una resina aglutinante,
  - b) al menos un disolvente y
  - c) al menos un promotor de la adhesión,

10  
15

conteniendo el promotor de la adhesión un copolímero que está compuesto por i) al menos un monómero de titanato de alquilo C<sub>1-5</sub> y/o un monómero de circonato de alquilo C<sub>1-5</sub>, siendo los restos alquilo lineales o ramificados, y ii) al menos un monómero de fosfato de mono-alquilo C<sub>4-10</sub> y/o al menos un monómero de fosfato de di-alquilo C<sub>4-10</sub>, comprendiendo los monómeros de fosfato de mono- y di-alquilo C<sub>4-10</sub> restos alquilo C<sub>4-10</sub> tanto lineales como también ramificados, conteniendo la formulación de promotor de la adhesión menos de un 0,25 % en peso de fosfato de tributilo, y ascendiendo la proporción molar de restos alquilo C<sub>4-10</sub> ramificados respecto a la suma de restos alquilo C<sub>4-10</sub> lineales y ramificados a un valor de 10 hasta 90 % en el copolímero del promotor de la adhesión.

20

2.- Tinta de imprenta o laca de imprenta según la reivindicación 1, caracterizada por que la cantidad de fosfato de tributilo contenido en el promotor de la adhesión asciende como máximo a 0,20 % en peso, preferiblemente como máximo a 0,15 % en peso, de modo especialmente preferible como máximo a 0,10 % en peso, de modo muy especialmente preferible como máximo a 0,075 % en peso, de modo más preferible como máximo a 0,06 % en peso, y del modo más preferible como máximo a 0,04 % en peso.

3.- Tinta de imprenta o laca de imprenta según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que ésta contiene como máximo 75 ppm, preferiblemente como máximo 50 ppm, de modo más preferible como máximo 25 ppm, de modo especialmente preferible como máximo 20 ppm, en especial preferiblemente como máximo 15 ppm, muy preferiblemente como máximo 10 ppm, y del modo más preferible como máximo 5 ppm de fosfato de tributilo.

25  
30

4.- Tinta de imprenta o laca de imprenta según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el promotor de la adhesión contiene un copolímero que está compuesto por i) al menos un monómero de titanato de alquilo C<sub>1-5</sub> y/o un monómero de circonato de alquilo C<sub>1-5</sub>, ii) al menos un monómero de fosfato de mono-alquilo C<sub>4-10</sub> y iii) al menos un monómero de fosfato de di-alquilo C<sub>4-10</sub>, comprendiendo los monómeros de fosfato de mono- y di-alquilo C<sub>4-10</sub> del copolímero restos alquilo C<sub>4-10</sub> tanto lineales como también ramificados, presentando los monómeros de fosfato de mono- y di-alquilo C<sub>4-10</sub> preferiblemente un resto alquilo C<sub>4-6</sub>, y siendo el monómero de fosfato de mono-alquilo C<sub>4-10</sub> de modo especialmente preferible monómero de fosfato de monobutilo, y el monómero de fosfato de di-alquilo C<sub>4-10</sub> monómero de fosfato de dibutilo.

35

5.- Tinta de imprenta o laca de imprenta según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la proporción molar de restos alquilo C<sub>4-10</sub> ramificados en el copolímero del promotor de la adhesión, referida a la suma de restos alquilo C<sub>4-10</sub> lineales y ramificados, asciende a un valor de 20 hasta 80 %, preferiblemente a un valor de 30 hasta 70 %, de modo especialmente preferible a un valor de 40 hasta 60 %, y de modo muy especialmente preferible a un valor de 45 hasta 55 %.

40

6.- Tinta de imprenta o laca de imprenta según la reivindicación 5, caracterizada por que, en el copolímero del promotor de la adhesión, el monómero de fosfato de mono-alquilo C<sub>4-10</sub> es monómero de fosfato de monobutilo, y el monómero de fosfato de di-alquilo C<sub>4-10</sub> es monómero de fosfato de dibutilo, ascendiendo la proporción molar de restos iso-butilo, referida a la suma de restos iso-butilo, y restos n-butilo en el copolímero a un valor de 20 hasta 80 %, preferiblemente a un valor de 30 hasta 70 %, de modo especialmente preferible a un valor de 40 hasta 60 %, y de modo muy especialmente preferible a un valor de 45 hasta 55 %.

45

7.- Tinta de imprenta o laca de imprenta según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el peso molecular promedio en peso del copolímero del promotor de la adhesión asciende a un valor de 800 hasta 10000 g/mol, preferiblemente un valor de 1000 a 2000 g/mol, y de modo especialmente preferible un valor de 1000 a 1500 g/mol.

50

8.- Tinta de imprenta o laca de imprenta según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el copolímero del promotor de la adhesión está compuesto por al menos un monómero de titanato de tetraisopropilo, al menos un monómero de fosfato de monobutilo, y al menos un monómero de fosfato de dibutilo, comprendiendo los monómeros de fosfato de mono- y di-butilo tanto restos iso-butilo como también restos n-butilo, ascendiendo a un valor de 10 hasta 90 % la proporción molar de restos iso-butilo, referida a la suma de restos iso-butilo y restos n-butilo en el copolímero.

55

9.- Tinta de imprenta o laca de imprenta según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que ésta contiene 0,05 a 6 % en peso, preferiblemente 0,25 a 6 % en peso, y de modo especialmente preferible 0,5 a 2 % en peso de copolímero.

10.- Tinta de imprenta o laca de imprenta según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la resina aglutinante contiene al menos un compuesto seleccionado a partir del grupo constituido por nitrocelulosa, poliuretanos, resinas de maleinato, resinas sintéticas, poliamidas, acrilatos, y cualquier mezcla de dos o más de los compuestos citados anteriormente.

5 11.- Tinta de imprenta o laca de imprenta según la reivindicación 10, caracterizada por que ésta contiene como resina aglutinante 1 a 15 % en peso, y preferiblemente 2 a 10 % en peso, de nitrocelulosa, y opcionalmente 0 a 30 % en peso, y preferiblemente 2 a 25 % en peso de al menos una resina ulterior seleccionada a partir del grupo constituido por poliuretanos, resinas de maleinato, resinas sintéticas, poliamidas, acrilatos, y cualquier mezcla de dos o más de los compuestos citados anteriormente.

10 12.- Tinta de imprenta o laca de imprenta según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que ésta contiene:

a) 1 a 40 partes en peso, preferiblemente 5 a 30 partes en peso, y de modo especialmente preferible 10 a 30 partes en peso de resina aglutinante,

15 b) 60 a 90 partes en peso, preferiblemente 70 a 85 partes en peso, y de modo especialmente preferible 75 a 85 partes en peso de disolvente,

c) 0,1 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,5 a 5 partes en peso, y de modo especialmente preferible 1 a 3 partes en peso del promotor de la adhesión descrito anteriormente, y

20 d) 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,1 a 5 partes en peso, y de modo especialmente preferible 0,5 a 4 partes en peso de aditivo,

ascendiendo la suma de componentes a) a d) a 100 partes en peso, y

25 e) 0 a 50 partes en peso, preferiblemente 5 a 40 partes en peso, y de modo especialmente preferible 5 a 35 partes en peso de pigmento.

13.- Procedimiento para la producción de una tinta de imprenta o de una laca de imprenta según una de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende la producción de un promotor de la adhesión que comprende los siguientes pasos:

30 a) proporcionar una mezcla constituida por un n-alcohol  $C_{4-10}$ , un iso-alcohol  $C_{4-10}$  y pentóxido de fósforo,

b) hacer reaccionar la mezcla proporcionada en el paso a) a una temperatura de 60 hasta 150°C durante 0,1 a 5 horas, preferiblemente a una temperatura de 80 hasta 100°C durante 0,25 a 2 horas,

35 c) refrigerar la mezcla de reacción a una temperatura de 0 hasta 50°C, preferiblemente a temperatura ambiente,

d) añadir un titanato de alquilo  $C_{1-5}$  y/o circonato de alquilo  $C_{1-5}$  a la mezcla obtenida en el paso c),

40 e) hacer reaccionar la mezcla puesta a disposición en el paso d) a una temperatura de 40 hasta 150°C durante 0,1 a 5 horas, preferiblemente a una temperatura de 70 hasta 90°C durante 1 a 3 horas,

f) enfriar la mezcla de reacción a una temperatura de 0 hasta 50°C, preferiblemente a temperatura ambiente,

g) opcionalmente añadir alcohol  $C_{1-5}$  y/o agente diluyente,

y mezclar el promotor de la adhesión con resina aglutinante y disolvente.

45