

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 776**

51 Int. Cl.:

C09D 11/102	(2014.01)	C08G 18/22	(2006.01)
C09D 11/107	(2014.01)	C08G 18/40	(2006.01)
C09D 175/00	(2006.01)		
C08G 18/66	(2006.01)		
C08G 18/75	(2006.01)		
C08G 18/08	(2006.01)		
C08G 18/12	(2006.01)		
C09D 175/04	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		
C08G 18/42	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2016 PCT/EP2016/062940**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016 WO16202654**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2016 E 16727697 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019 EP 3310864**

54 Título: **Tinta de impresión a base de agua que comprende un aglutinante de poliuretano disperso acuoso y un aglutinante de poli(met)acrilato disperso acuoso**

30 Prioridad:

18.06.2015 EP 15172708

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

11.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROMANATO, PAOLA;
RECK, BERND;
HAEBERLE, KARL;
GEORGIEVA, KRISTINA;
TERMATEN, ARJAN;
ZIJLSTRA, STEVEN y
TOUTENHOOFD, WOUTER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 747 776 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 impresión a base de agua que comprende un aglutinante de poliuretano disperso acuoso y un aglutinante de poli(met)acrilato disperso acuoso

5 La presente invención se refiere a una tinta de impresión, en particular, a una tinta de impresión de laminación, que comprende al menos dos aglutinantes, al menos un pigmento, un vehículo acuoso y aditivos opcionales, en la que un aglutinante es un aglutinante de dispersión de poliuretano acuoso específico y otro aglutinante es un aglutinante de dispersión de poli(met)acrilato específico. La invención se refiere también a laminados de impresión impresos con dicha tinta y a procedimientos para fabricar dichos laminados.

10 Los envases como puedan ser los envases para alimentos suelen comprender laminados de película impresa hechos de dos o más películas poliméricas que se laminan juntas y en los que reside la tinta de impresión entre dos películas laminadas. Normalmente, cuando se preparan envases diseñados para su uso para envasar productos alimentarios, se imprime una película en un lado, se aplica adhesivo en la parte superior de la impresión, así como en las áreas transparentes que rodean la impresión y después se lamina la película con una segunda película en el espacio entre rodillos de laminado. En la impresión en línea, se reviste con adhesivo por encima de la tinta recién impresa o el entramado opuesto e inmediatamente después se lamina. En muchos casos, se realiza la laminación "fuera de línea", lo cual significa que un rodillo impreso se lleva a otro emplazamiento para su laminación. El adhesivo debe adherirse tanto a la tinta como a la película sin hacer que la tinta sangre, se corra, se deslamine o genere una escasa fuerza de adhesión.

20 Las tintas de impresión que son adecuadas para la fabricación de laminados impresos a través del procedimiento de impresión con rodillo (en adelante denominadas "tintas de laminación") deben responder a varios requisitos deseados:

- alta compatibilidad con pigmentos en la tinta líquida
- comportamiento de bloqueo de la película impresa lo más bajo posible
- alta fuerza de adhesión de laminado de los laminados de película, también en caso de impresión múltiple
- 25 - alta solubilidad de la tinta que se ha secado temporalmente en los rodillos de impresión

Especialmente, se debe evitar una coagulación o floculación de los ingredientes de la tinta. En los casos en los que la laminación se realiza "fuera de línea", conviene que una película impresa sea resistente al bloqueo antes de la laminación, es decir, que la superficie impresa de la película no sea pegajosa ni se adhiera a otras áreas de la superficie de la película impresa o sin imprimir, especialmente en la parte posterior cuando la película se enrolla en un carrete directamente después del procedimiento de impresión.

30 La alta fuerza de adhesión de laminación es especialmente crítica y difícil de conseguir en el laminado de impresión múltiple en el que se aplica una segunda impresión o impresiones adicionales sobre una primera impresión, p. ej., se aplica una impresión blanca encima de una impresión anterior que no es blanca de color.

35 Se pueden producir interrupciones intencionadas o no intencionadas durante el procedimiento de impresión con rodillo. La tinta en los cilindros del rodillo de impresión puede secarse al tacto durante estas interrupciones. Por lo tanto, conviene volver a disolver rápidamente la tinta seca en el equipo de impresión en la reserva de tinta de impresión líquida cuando se reanuda el procedimiento de impresión.

Por razones de higiene y seguridad en el lugar de trabajo, es deseable proporcionar tintas de impresión sin solventes orgánicos.

40 El documento WO 2009/023520 desvela tintas de laminación que comprenden aglutinantes de poliuretano acuosos con buena fuerza de adhesión de laminación sobre diversos sustratos. El equilibrio de propiedades con respecto a la capacidad de resolución de la tinta, la fuerza de adhesión de laminación y la resistencia al bloqueo podrían mejorarse aún más. La dificultad estriba en que estas propiedades suelen presentar tendencias opuestas. La mayor fuerza de adhesión de laminación suele estar asociada a un alto bloqueo, es decir, una escasa resistencia al bloqueo. La buena capacidad de resolución de la tinta (p.ej., debido a componentes más polares) suele estar asociada a una menor fuerza de adhesión de laminación.

50 Un objeto de la invención es optimizar aún más las tintas de impresión a base de agua, en particular, las tintas de impresión de laminación a base de agua, por lo que respecta a un mejor equilibrio de la capacidad de resolución de la tinta, la fuerza de adhesión de laminación y la resistencia al bloqueo, especialmente en lo que se refiere a una mejor capacidad de resolución de la tinta y fuerza de adhesión de laminación al mismo tiempo que se mantiene una resistencia al bloqueo aceptable.

55 La invención proporciona una tinta de impresión a base de agua que comprende al menos dos aglutinantes, al menos un pigmento, un vehículo acuoso y aditivos opcionales, en la que al menos un aglutinante es un aglutinante de dispersión de poliuretano y al menos un aglutinante es un aglutinante de dispersión de poli(met)acrilato, en la que el poliuretano está hecho de componentes que comprenden:

- a) al menos un diisocianato,
 b) al menos un diol que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol,
 c) al menos un compuesto funcional monohidroxilado que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol,
 5 d) opcionalmente al menos un compuesto polifuncional que tiene al menos tres grupos NCO o que tiene al menos tres grupos reactivos con NCO,
 e) opcionalmente, al menos una diamina que no tiene grupos ácidos,
 f) opcionalmente, al menos un compuesto que tiene al menos un grupo reactivo con NCO y al menos un grupo iónico o ionizable,
 10 g) opcionalmente, uno o más compuestos de polioliol que tienen un peso molecular promedio en número de menos de 500 g/mol, preferentemente, de 60 a 490 g/mol;
 y en el que el polímero de poli(met)acrilato tiene una temperatura de transición vítrea entre -20 y + 40 °C, preferentemente de -10 a +35 °C y se prepara por polimerización, preferentemente por polimerización en emulsión acuosa, de componentes que comprenden:
 15 h) al menos un monómero de vinilo seleccionado del grupo que consiste en acrilatos, metacrilatos y estireno,
 i) de 0,1 a 4 % en peso de uno o más monómeros de vinilo con un grupo ácido, preferentemente ácido (met)acrílico,
 j) opcionalmente hasta 5 % en peso de uno o más monómeros de vinilo hidrófilos no iónicos con una solubilidad en agua de más de 100 g/l a 20 °C, preferentemente, seleccionados del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, acrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxietilo,
 20 k) opcionalmente, hasta 5 % en peso de uno o más monómeros adicionales, diferentes de los monómeros h), i) y j),

y en el que el poliuretano y el poli(met)acrilato están presentes en una relación en peso de 1:9 a 9:1, preferentemente de 1:5 a 5:1, o de 1:4 a 4:1, más preferentemente de 1:3 a 3:1, sobre la base del peso total de los polímeros.

En el texto a continuación, la designación "(met)acril..." y designaciones similares se utiliza como una notación abreviada para "acril..." o "metacril...". La expresión "(met)acrilato de alquilo Cx" abarca acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo que tienen x átomos de C en el grupo alquilo.

El término "vehículo acuoso" significa un sistema disolvente que consiste exclusiva o predominantemente (al menos 50 %, preferentemente al menos 70 %, al menos 90 % o más del 95 % en peso de todos los disolventes) de agua.

Las expresiones "aglutinante de dispersión de poliuretano" y "aglutinante de dispersión de poli(met)acrilato" significan polímero aglutinante que se puede dispersar en agua y que se dispersan en el vehículo acuoso. Los aglutinantes de dispersión de poli(met)acrilato son distintos de las soluciones acuosas de resina acrílica que se utilizan a veces en las tintas como agentes de humectación de pigmentos o como dispersantes poliméricos solubles en agua, pero que no son aglutinantes y tienen normalmente un contenido de monómeros ácidos de más de 4 o 5 % en peso para conseguir su solubilidad en agua.

Las temperaturas de transición vítrea se determinan por calorimetría diferencial de barrido (ASTM D 3418-08, "temperatura del punto medio" de la segunda curva de calentamiento, velocidad de calentamiento 20 °C/min).

Dado que los compuestos hidroxil poliméricos tienen una distribución de peso molecular, se calcula un peso molecular promedio sobre la base del valor hidroxilo medido (valor OH) y la funcionalidad promedio (número de grupos hidroxilo por molécula):

$$\text{Peso molecular promedio} = (56,11 \cdot 1000 \cdot \text{según función}) / \text{valor OH}$$

en la que 56,11 es el peso molecular del hidróxido de potasio y 1000 es el número de miligramos en un gramo de muestra. El valor hidroxilo se mide tal como se describe en DIN 53240-2:2007-1 1.

45 Preferentemente, el poliuretano está hecho de componentes que comprenden

- a) de 5 a 30 % en peso del al menos un diisocianato (a) que se selecciona del grupo que consiste en 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), tetrametilxilileno diisocianato (TMXDI), hexametileno diisocianato (HDI), bis(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI) o mezclas de los mismos
 50 b) de 10 a 80 %, o 20 a 80 %, preferentemente de 40 a 80 % en peso del al menos un diol que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol, que se selecciona del grupo que consiste en (b1) poliésterdioles hechos de al menos un ácido dicarboxílico de la fórmula HOOC-(CH₂)_y-COOH, en la que y es un número del 1 al 20, preferentemente un número par de 2 a 20, y al menos un alcohol polihídrico seleccionado del grupo que consiste en compuestos de la fórmula HO-(CH₂)_x-OH, en la que x es un número de 1 a 20, y neopentil glicol y mezclas de los mismos, y (b2) al menos un poliéterdiol o mezclas de (b1) y (b2),
 55 c) de 1 a 20 % en peso del al menos un compuesto monohidroxi-poli(óxido de alquileo) que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol,
 d) de 0 a 10 %, o de 0,1 a 5 % en peso de al menos un compuesto de poliamina que tiene al menos tres grupos amino,

- e) de 0 a 10 %, o de 0,1 a 10 %, o 0,1 a 5 % en peso de al menos una diamina que no tiene grupos ácidos,
 f) 0,5 a 10 %, o de 0,5 a 5 % en peso de al menos un compuesto de ácido diamino, que se selecciona preferentemente del grupo que consiste en compuestos de ácido diamino carboxílico y compuestos de ácido diamino sulfónico y, preferentemente, ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano-sulfónico, ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico y las sales de metal alcalino correspondiente de los mismos
 g) de 0 a 20 %, o de 0,1 a 10 % en peso del uno o más compuestos de polioli opcionales que tienen un peso molecular promedio en número de menos de 500 g/mol, preferentemente, de 60 a 490 g/mol.

Los diisocianatos (a) se utilizan preferentemente en cantidades de 5 a 30 % en peso, más preferentemente de 10 a 25 % en peso. Los poliisocianatos (a) son, en particular, diisocianatos $X(NCO)_2$, en la que X es un radical hidrocarburo alifático de 4 a 12 carbonos, un radical hidrocarburo cicloalifático de 6 a 15 carbonos o un radical hidrocarburo aromático de 6 a 15 carbonos o un radical hidrocarburo aralifático de 7 a 15 carbonos. Entre los ejemplos de dichos diisocianatos se incluyen tetrametilen diisocianato, hexametilen diisocianato (HDI), dodecametilen diisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis(4-isocianatociclohexil)propano, trimetilhexano diisocianato, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, diisocianato de p-xilileno, diisocianato de tetrametil-xilileno (TMXDI), los isómeros de bis(4-isocianatociclohexil) metano (HMDI, como el trans/trans, el cis/cis y el isómero cis/trans) y mezclas de estos compuestos. Mezclas particularmente importantes de estos isocianatos son las mezclas de los correspondientes isómeros estructurales de diisocianatotolueno y diisocianato difenilmetano, especialmente la mezcla que comprende 80 % en moles de 2,4-diisocianatotolueno y 20 % en moles de 2,6-diisocianatotolueno. Además, las mezclas de isocianatos aromáticos, como 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno, con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos, como diisocianato de hexametileno o IPDI, son particularmente ventajosas, siendo la proporción preferente de isocianatos alifáticos a aromáticos de 4:1 a 1:4. Además de los isocianatos mencionados, otros isocianatos que pueden emplearse como compuestos para sintetizar los poliuretanos son aquellos que llevan no solo los grupos isocianato libres sino también grupos isocianato bloqueados, siendo ejemplos de ello grupos uretdiona. Especialmente preferentes son los poliisocianatos (a) seleccionados del grupo que consiste en 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), hexametilendiisocianato (HDI), bis(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI) o mezclas de los mismos.

El al menos un diol (b) se utiliza preferentemente en cantidades del 10 al 80 % en peso, más preferentemente del 20 al 70 % en peso. El al menos un diol (b) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en (b1) poliésterdioles y (b2) polieterdioles y mezclas de los mismos. Cuando se utiliza en combinación, la relación en peso de poliésterdioles (b1) y polieterdioles (b2) es preferentemente de 1:3 a 3:1, más preferentemente de 1:2 a 2:1.

Los poliésterdioles (b1) son, en particular, poliésterpolioles, conocidos por ejemplo de Encyklopadie der technischen Chemie de Ullmann, 4ª edición, vol. 19, págs. 62 a 65. Es preferente emplear poliésterpolioles que se obtienen haciendo reaccionar alcoholes dihidricos con ácidos carboxílicos dibásicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también es posible utilizar los anhídridos policarboxílicos correspondientes o ésteres policarboxílicos correspondientes de alcoholes inferiores, o mezclas de los mismos, para preparar los poliésterpolioles. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y pueden estar sustituidos o sin sustituir (por átomos de halógeno, por ejemplo), y/o saturados o insaturados. Entre los ejemplos se incluyen ácido subérico, azelaico, ftálico e isoftálico, anhídrido ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico, tetraclorofthálico, endometilentetrahidroftalico, glutárico y maleico, ácido maleico, ácido fumárico y ácidos grasos diméricos. Se da preferencia a los ácidos dicarboxílicos de la fórmula $HOOC-(CH_2)_y-COOH$, en la que y es un número de 1 a 20, preferentemente, un número par de 2 a 20, siendo ejemplos los ácidos succínico, adípico, sebácico y dodecanodicarboxílico.

Entre los ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados para preparar los poliésterdioles (b1) se incluyen etilen glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentil glicol, bis (hidroximetil)ciclohexanos tales como 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, metilpentanodioles y también dietilen glicol, trietilen glicol, tetraetilen glicol, polietilen glicol, dipropilen glicol, polipropilen glicol, dibutilen glicol y polibutilen glicoles. Se da preferencia a los alcoholes de la fórmula $HO-(CH_2)_x-OH$, en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Entre los ejemplos de dichos alcoholes se incluyen etilen glicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y 1,12-dodecanodiol. La preferencia se extiende al neopentil glicol.

También son adecuados los policarbonatodioles, tal como se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de baja masa molecular citados anteriormente como componentes estructurales para los poliésterpolioles. Los poliésterdioles a base de lactona también son adecuados, siendo estos homopolímeros o copolímeros de lactonas, preferentemente aductos hidroxil-terminales de lactonas con moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Las lactonas adecuadas son preferentemente las derivadas de compuestos de la fórmula $HO-(CH_2)_z-COOH$, en la que z es de 1 a 20 y un hidrógeno de una unidad de metileno también puede estar sustituido con un alquilo C1-C4. Entre los ejemplos se incluyen [épsilon]-caprolactona, [beta]-propiolactona, [gamma]-butirolactona y/o metil-[épsilon]-caprolactona, y mezclas de los mismos. Entre los ejemplos de componentes iniciadores adecuados se incluyen los alcoholes dihidricos de baja masa molecular citados anteriormente como componentes estructurales para los poliésterpolioles. Los polímeros correspondientes de

[épsilon]-caprolactona son particularmente preferentes. Los poliésterdioles o polieterdioles inferiores también pueden emplearse como iniciadores para preparar los polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de lactonas, también es posible emplear los policondensados químicamente equivalentes correspondientes de los ácidos hidroxicarboxílicos que corresponden a las lactonas.

- 5 Los poliésterdioles adecuados (b2) se pueden obtener en particular por polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o mediante la formación de aductos de dichos compuestos opcionalmente en un mezcla o en sucesión, con componentes iniciadores que tienen átomos de hidrógeno reactivos, por ejemplo alcoholes o aminas, p.ej. agua, etilen glicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxi-fenil)propano o anilina. Entre los
10 ejemplos de poliésterdioles se incluyen óxido de polipropileno, politetrahidrofurano con una masa molar de 240 a 5000 g/mol y, especialmente, de 500 a 4500 g/mol. El politetrahidrofurano es un poliéterdiol particularmente preferente como componente estructural para los poliuretanos. El de politetrahidrofurano diol (b2) se puede obtener en particular por polimerización por adición de tetrahidrofurano consigo mismo, en presencia, por ejemplo, de BF_3 , o por reacción de adición sobre componentes iniciadores que contienen hidrógenos reactivos, como alcoholes o
15 aminas, siendo sus ejemplos agua, etilen glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-bis(4-hidroxidifenil)propano o anilina. Se da preferencia en particular al politetrahidrofurano que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 y, en particular, de 500 a 4500 o de 1000 a 3000 g/mol.

El al menos un compuesto monofuncional (c) es un compuesto con un grupo isocianato o con un grupo funcional reactivo con isocianato. Los grupos funcionales isocianato preferentes son grupos amino y grupos hidroxilo. Un
20 compuesto preferente (c) es un compuesto monohidroxi-poli(óxido de alquileo). El compuesto (c) se utiliza preferentemente en cantidades de 1 a 20 % en peso, más preferentemente en cantidades de 4 % a 15 % en peso o de 7 a 15 % en peso del polímero de poliuretano. Los compuestos adecuados (c) son polialquilen glicoles iniciados con alcohol. Estos compuestos tienen un grupo alquilo en un extremo terminal y un grupo hidroxilo en el otro extremo
25 terminal del polímero. El alcohol tiene preferentemente de 2 a 8 o de 2 a 5 átomos de carbono, como etanol, propanol o butanol, preferentemente, n-butanol. El grupo alquileo es, por ejemplo, etileno, propileno o una mezcla de los mismos, preferentemente etileno. La fórmula general puede ser $\text{HO}-(\text{A-O})_n-\text{R}$, siendo A un grupo alquileo tal como se ha mencionado anteriormente, siendo R un grupo alquilo tal como se ha mencionado anteriormente y siendo n un número de 20 a 65. El valor OH del compuesto de monohidroxi-poli(óxido de alquileo) (c) es preferentemente de 10 a 250, o de 10 a 100 o de 15 a 56 mg de KOH/g.

- 30 Los componentes (b) y (c) en combinación constituyen preferentemente al menos el 75 % del peso del poliuretano.

El al menos un compuesto polifuncional (d) que tiene al menos tres grupos NCO o que tiene al menos tres grupos reactivos con NCO se utiliza en cantidades preferentemente de 0 a 10 %, o de 0,1 a 5 % o de 1 a 7 % en peso. Los grupos reactivos con NCO son por ejemplo grupos amina o grupos hidroxilo. Los compuestos
35 polifuncionales (d) pueden servir generalmente para reticulación y, preferentemente, tienen 3 o más grupos amino, tales como grupos amino primarios y/o secundarios. Las poliaminas que tienen 3 o más grupos amino primarios y/o secundarios se emplean en particular cuando la reticulación tiene lugar en presencia de agua, ya que las aminas generalmente reaccionan más rápidamente con isocianatos que los alcoholes o el agua. Esto es necesario en muchos casos cuando se desea dispersiones acuosas de poliuretanos reticulados, o poliuretanos de alto peso molar. En tales casos, se sigue un procedimiento en el que se preparan prepolímeros con grupos isocianato, se
40 dispersan rápidamente en agua y luego se someten a reticulación mediante la adición de compuestos que tienen 3 o más grupos amino reactivos con isocianato. Las aminas adecuadas para este propósito son en general aminas polifuncionales con un peso molar en el intervalo de 32 a 500 g/mol, preferentemente de 60 a 300 g/mol, que tienen al menos 3 grupos amino seleccionados del grupo que consiste en grupos amino primarios y secundarios. Entre los ejemplos se incluyen triaminas como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometiloctano. Preferentemente, se utilizan
45 mezclas de diaminas y triaminas, especialmente mezclas de isoforondiamina (IPDA) y dietilentriamina (DETA). Otros ejemplos para los compuestos (d) son los alcoholes que tienen una funcionalidad de 3 o más que pueden utilizarse para establecer cierto grado de ramificación o reticulación, como trimetilolpropano, glicerol y azúcares. Entre los ejemplos de isocianatos con una funcionalidad de 3 o más se incluyen isocianurato o el biuret de hexametilendiisocianato.

50 La al menos una diamina (e) que no tiene grupos ácidos se utiliza preferentemente en cantidades de 0 a 10 % en peso o de 0,1 a 10 % en peso, más preferentemente en cantidades de 0,1 a 5 % en peso. Los compuestos de diamina (e) pueden servir generalmente para la extensión de la cadena y normalmente tienen 2 grupos amino primarios y/o secundarios. Las diaminas que tienen 2 grupos amino primarios y/o secundarios se emplean en particular cuando la extensión de la cadena tiene lugar en presencia de agua, ya que las aminas generalmente
55 reaccionan más rápidamente con isocianatos que los alcoholes o el agua. En tales casos, se sigue un procedimiento en el que se preparan prepolímeros con grupos isocianato, se dispersan rápidamente en agua y luego se someten a la extensión de cadena mediante la adición de compuestos que tienen dos grupos amino reactivos con isocianato. Las aminas adecuadas para este fin son, en general, aminas polifuncionales con un peso molar en el intervalo de 32 a 500 g/mol, preferentemente de 60 a 300 g/mol, que tienen dos grupos amino seleccionados del grupo que consiste en grupos amino primarios y secundarios. Entre los ejemplos son diaminas como diaminoetano, diaminopropanos, diaminobutanos, diaminohexanos, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-diaminodiecilo-hexilmetano, 1,4-

diaminociclohexano, aminoetiletanolamina, hidrazina, hidrato de hidracina, IPDA es especialmente preferente.

El compuesto (f) que tiene al menos un grupo reactivo con NCO y al menos un grupo iónico o ionizable puede ser por ejemplo un compuesto de ácido dihidroxi o un compuesto de ácido diamino. El compuesto (f) se utiliza en cantidades de 0 a 10 % en peso, preferentemente en cantidades de 0,5 a 10 % en peso, más preferentemente en cantidades de 1 a 5 % en peso. Los compuestos de ácidos diamino adecuados se pueden seleccionar del grupo que consiste en compuestos de ácido diamino carboxílico y compuestos de ácido diamino sulfónico. Dichos compuestos están por ejemplo en consonancia con la fórmula $H_2N-R_1-NH-R_2-X$ en la que R_1 y R_2 , independientemente uno del otro, son un alcanodiilo C_1-C_6 , preferentemente etileno, y X es COOH o SO₃H. Los compuestos (f) particularmente preferentes son ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano carboxílico y ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico y las sales de metal alcalino correspondientes, siendo Na el contraión particularmente preferente.

La dureza y el módulo de elasticidad de los poliuretanos pueden aumentarse empleando compuestos de polioli de baja masa molecular (g) (preferentemente dioles) que tienen un peso molecular de menos de 500 g/mol, p.ej., de aproximadamente 60 a 490 g/mol, preferentemente de 62 a 200 g/mol. La cantidad de polioles de bajo peso molecular (g) es preferentemente del 0 al 10 % en peso, más preferentemente del 1 al 8 % en peso. Los compuestos empleados como polioles (g) son en particular los componentes estructurales de los alcanodiolos de cadena corta citados para la preparación de poliésterdioles, dándose preferencia a los dioles que tienen de 2 a 12 carbonos, a los dioles no ramificados que tienen de 2 a 12 carbonos y un par número de carbonos, y a 1,5-pentanodiol, 1,4-butanodiol y neopentilglicol.

Los aglutinantes de poliuretano que tienen un perfil de propiedades particularmente bueno se obtienen en particular cuando los monómeros (a) empleados comprenden esencialmente solo diisocianatos alifáticos y/o diisocianatos cicloalifáticos; y cuando el monómero (b1) empleado comprende esencialmente poliésterdioles sintetizados a partir de los dioles y diácidos alifáticos mencionados; y cuando el componente (f) comprende sales de metal alcalino de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico y/o ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano carboxílico; y cuando el componente (d) es DETA y el compuesto (e) es IPDA.

En el campo de la química del poliuretano, se sabe generalmente cómo se puede ajustar el peso molecular de los poliuretanos seleccionando las proporciones de los monómeros co-reactivos y por la media aritmética del número de grupos funcionales reactivos por molécula. Los componentes y sus correspondientes cantidades molares se seleccionan normalmente de manera que la relación A:B, en la que A es la cantidad molar de grupos isocianato y B es la suma de la cantidad molar de los hidroxilos y la cantidad molar de los grupos funcionales adicionales que son capaces de reaccionar con isocianatos en una reacción de adición, es de 0,5:1 a 2:1, preferentemente de 0,8:1 a 1,5:1 y, con particular preferencia, de 0,9:1 a 1,2:1. Dándose una particular preferencia a la relación A:B lo más cercana posible a 1:1.

Los componentes (a) a (f) empleados llevan habitualmente en promedio de 1,5 a 2,5, preferentemente de 1,9 a 2,1 y, con particular preferencia, 2,0 grupos isocianato y/o grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición.

La poliadición de los componentes estructurales para la producción del poliuretano tiene lugar preferentemente a temperaturas de reacción de hasta 180 °C, con preferencia hasta 150 °C, preferentemente de 70 a 150 °C a presión atmosférica o bajo presión autógena. La producción de poliuretanos y de dispersiones de poliuretano acuosa es conocida entre las personas expertas en la materia. Los poliuretanos adoptan preferentemente la forma de dispersiones acuosas y se utilizan en esta forma. El pH de la dispersión de polímero se ajusta preferentemente para que sea superior a 5, en particular para que se encuentre entre 5,5 y 9,5.

Las dispersiones de PU se preparan generalmente a través de uno de los siguientes procedimientos. En el procedimiento de acetona, se prepara un poliuretano iónico a partir de los componentes en un disolvente miscible con agua que hierve por debajo de 100 °C a presión atmosférica. Se agrega agua hasta que se forma una dispersión en la que el agua es la fase coherente. El procedimiento de mezcla de prepolímeros difiere del procedimiento de acetona en que, en lugar de un poliuretano iónico completamente reaccionado (potencialmente), se prepara primero un prepolímero que lleva grupos isocianato. En este caso, los componentes se seleccionan de manera que la relación A:B definida anteriormente sea mayor que 1,0 a 3, preferentemente de 1,05 a 1,5. El prepolímero se dispersa primero en agua y se reticula después, posiblemente al hacer reaccionar los grupos isocianato con aminas que llevan más de 2 grupos amino reactivos con isocianato, o se extiende su cadena con aminas que llevan 2 grupos amino reactivos con isocianato. La extensión de la cadena también tiene lugar cuando no se agrega amina. En este caso, los grupos isocianato se hidrolizan con los grupos amino, que reaccionan con los grupos isocianato residuales de los prepolímeros y, por lo tanto, extienden la cadena. Si se ha utilizado un disolvente en la preparación del poliuretano, es habitual eliminar la mayor parte del disolvente de la dispersión, por ejemplo por destilación a presión reducida. Las dispersiones tienen preferentemente un contenido de disolvente de menos de 10 % en peso y, con particular preferencia, están desprovistos de disolventes. Las dispersiones tienen generalmente un contenido de sólidos de 10 a 75, preferentemente de 20 a 65 % en peso y una viscosidad de 10 a 500 mPas (medido a 20 °C y a una velocidad de cizalla de 250 s⁻¹).

El aglutinante de dispersión de poliacrilato tiene una temperatura de transición vítrea entre -20 y + 40 °C,

preferentemente de -10 a +35 °C y se prepara por polimerización en emulsión acuosa de monómeros polimerizables por radicales. La temperatura de transición vítrea puede determinarse en lo que se conoce como "temperatura del punto medio" por calorimetría diferencial de barrido (ASTM D 3418-08). Los monómeros polimerizables por radicales comprenden

- 5 h) al menos un monómero de vinilo seleccionado del grupo que consiste en acrilatos, metacrilatos y estireno,
 i) de 0,1 a 4 % en peso de uno o más monómeros de vinilo con un grupo ácido, preferentemente ácido (met)acrílico,
 j) opcionalmente, hasta 5 % en peso de uno o más monómeros de vinilo hidrófilos, no iónicos con una solubilidad
 10 en agua de >100 g/l a 20 °C, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, hidroxietilacrilato e hidroxietilmetacrilato, y
 k) opcionalmente, hasta 5 % en peso de uno o más monómeros adicionales, diferentes de los monómeros h), i) y j).

Los monómeros de vinilo (h) se utilizan preferentemente en una cantidad de al menos 60 % en peso, sobre la base de la cantidad total de monómeros de vinilo y comprenden preferentemente una mezcla de al menos un monómero
 15 blando (h1) en una cantidad preferentemente de 25 a 75 % en peso, sobre la base de la cantidad total de monómeros de vinilo y al menos un monómero duro (h2) en una cantidad preferentemente de 20 a 70 % en peso, sobre la base de la cantidad total de monómeros de vinilo, en los que los monómeros blandos son homopolímeros que tienen una temperatura de transición vítrea por debajo de 0 °C cuando se polimerizan como homopolímeros, preferentemente, acrilatos de alquilo con 2 a 6 átomos de carbono en el grupo alquilo y los monómeros duros son
 20 monómeros que tienen una temperatura de transición vítrea por encima de 0 °C cuando se polimerizan como homopolímeros, preferentemente metil(met)acrilato o estireno.

Las dispersiones de polímeros de acrilato para su uso de acuerdo con la invención son dispersiones de polímeros de acrilato en un medio acuoso. El medio acuoso puede ser por ejemplo exclusivamente agua o, alternativamente,
 25 puede ser mezclas de agua con un disolvente miscible en agua, como etanol o isopropanol. Preferentemente no se utilizan solventes orgánicos. Los contenidos en sólidos de las dispersiones son preferentemente del 15 al 75 % en peso, más preferentemente del 40 al 60 % en peso. El contenido de sólidos puede realizarse, por ejemplo, mediante el ajuste correspondiente de las cantidades de monómero y/o la cantidad de agua utilizada en la polimerización en emulsión. El tamaño promedio de las partículas de polímero dispersas en la dispersión acuosa es preferentemente menor de 400 nm, más particularmente menor de 300 nm. Con particular preferencia, el tamaño medio de partícula es entre 60 y 250 nm. Por tamaño de partícula promedio en este punto se entiende el d_{50} de la distribución del tamaño de partícula, es decir, el 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tienen un diámetro menor que el d_{50} . La distribución del tamaño de partícula se puede determinar según un modo conocido aplicando una ultracentrífuga analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), páginas 1025-1039) o dispersión
 30 dinámica de luz. El pH de la dispersión de polímero de acrilato se ajusta preferentemente en más de 4, más particularmente a un pH de entre 5 y 9. Los polímeros de acrilato se preparan preferentemente por polimerización en emulsión y se pueden obtener por polimerización de radicales de compuestos etilénicamente insaturados (monómeros).

El polímero de acrilato se compone, preferentemente en un grado de al menos 60 % en peso, o al menos 80 % en peso, más preferentemente al menos 90 % en peso, de monómeros (h). La naturaleza y la cantidad de los
 40 monómeros son preferentemente tales que la temperatura de transición vítrea del polímero preparado por polimerización en emulsión está en el intervalo mencionado anteriormente. Los monómeros (h) se seleccionan preferentemente entre alquil(met)acrilatos y estireno, en particular (met)acrilatos de alquilo de C_1 a C_{20} y estireno, por ejemplo, ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con un radical alquilo de C_1 - C_{10} , como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. En particular, también son adecuadas
 45 las mezclas de los alquilésteres de ácido (met)acrílico. Los monómeros preferentes (h) son acrilatos de alquilo de C_1 a C_{10} y metacrilatos de alquilo de C_1 a C_{10} , más particularmente acrilatos y metacrilatos de alquilo de C_1 a C_8 y vinilaromáticos, especialmente estireno y sus mezclas. Son especialmente preferentes acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo, estireno y también mezclas de estos monómeros. Más particularmente, los polímeros están compuestos en un grado de al menos 60 % en peso, más preferentemente al menos 80 % en peso y muy
 50 preferentemente al menos 90 o al menos 95 % en peso de (met) acrilatos de alquilo de C_1 a C_{10} .

Monómeros blandos adecuados (h1) son por ejemplo acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo y acrilato de 2-etilhexilo. Monómeros duros adecuados (h2) son por ejemplo estireno, acrilato de metilo, acrilato de terc-butilo y los metacrilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de C en el grupo alquilo, como
 55 metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terc-butilo.

Los monómeros de vinilo con grupos ácidos (i) pueden emplearse en cantidades de hasta 5 % en peso, preferentemente de 0,1 a 5 % en peso, más preferentemente de 0,2 a 4 % en peso o de 0,3 a 3 % en peso, sobre la base de la cantidad total de monómeros. Entre los ejemplos de monómeros ácidos (i) se incluyen ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y ácido vinilfosfónico. Los ácidos
 60 carboxílicos etilénicamente insaturados utilizados son preferentemente ácidos alfa, beta-monoetilénicamente insaturados monocarboxílicos y dicarboxílicos que tienen de 3 a 6 átomos de carbono en la molécula. Entre los

ejemplos de los mismos se incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido vinilacético y ácido viniláctico. Entre los ejemplos de ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados adecuados se incluyen ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo. Se da preferencia al ácido acrílico y ácido metacrílico y una mezcla de los mismos; es particularmente preferente ácido acrílico.

El monómero de vinilo hidrófilo no iónico (j) se puede utilizar en cantidades de hasta 5 % en peso, preferentemente de 0,1 a 5 % en peso, más preferentemente de 0,2 a 4 % en peso. Los monómeros (j) no son iónicos y tienen una solubilidad en agua de más de 100 g/l a 20 °C. Los monómeros (j) se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, acrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxietilo.

Además de los monómeros (h) a (j), el polímero de acrilato puede comprender otros monómeros (k), por ejemplo, los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres de vinilo de ácido versático y acetato de vinilo; compuestos vinilaromáticos, por ejemplo, viniltolueno, alfa- y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno; monómeros de nitrilo tales como acilonitrilo y metacilonitrilo; haluros de vinilo como compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno; éteres de vinilo como los de alcoholes que comprenden de 1 a 4 átomos de C, por ejemplo, vinil metil éter o vinil isobutil éter; hidrocarburos que tienen de 4 a 8 átomos de C y dos dobles enlaces olefínicos como butadieno, isopreno y cloropreno, monómeros promotores de la adhesión y monómeros de reticulación. Entre los ejemplos de monómeros promotores de adhesión y monómeros de reticulación se incluyen metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de ureidoetilo (2-(oxoimidazolidin)-1il-etil metacrilato), acrilamida de diacetona (N-(1,1-dimetil-3-oxibutil) acrilamida) metacrilato de glicidilo (2, 3-epoxipropil metacrilato), acrilato de glicidilo, N-metilol acrilamida y N-metilol metacrilamida. Estos monómeros adicionales, diferentes de los monómeros (h) a (j) se pueden emplear en cantidades de hasta el 10 % en peso o hasta el 5 % en peso, preferentemente del 0,1 a 10 % en peso, más preferentemente del 0,2 a 5 % en peso. Los monómeros promotores de adhesión y los monómeros de reticulación se utilizan preferentemente en cantidades de 0 a 5 % en peso, por ejemplo, de 0,1 a 5 % en peso. En un aspecto de la invención, no se utiliza ningún otro monómero de vinilo además de los monómeros (h) - (j) para preparar el polímero de acrilato.

Un polímero de acrilato particularmente preferente está compuesto de

h1) de 25 a 75 % en peso de al menos un monómero de vinilo blando seleccionado del grupo que consiste en acrilato de etilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo,

h2) de 0 a 70 % en peso de al menos un monómero de vinilo duro seleccionado del grupo que consiste en acrilato de metilo, metacrilato de metilo y estireno,

i) de 0,1 a 5 % en peso de ácido (met)acrílico,

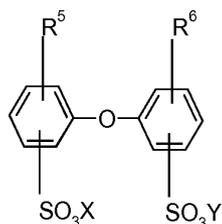
j) de 0 a 5 % en peso de uno o más monómeros de vinilo hidrófilos no iónicos con una solubilidad en agua de más de 100 g/l a 20 °C, seleccionados del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, hidroxietilacrilato e hidroxietilmetacrilato,

en el que la suma de los monómeros (h1) y (h2) es al menos 80 % en peso.

Los polímeros de acrilato pueden prepararse por polimerización en emulsión, siendo el producto un polímero en emulsión. En la polimerización en emulsión, es habitual usar emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores y/o estabilizadores, como compuestos activos en la interfaz, para apoyar la dispersión de los monómeros en el medio acuoso. Una descripción completa de coloides protectores adecuados se expone en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe [compuestos macromoleculares], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, pp. 41 1 a 420. Los emulsionantes contemplados son emulsionantes aniónicos, catiónicos y no iónicos. Como sustancias activas en la interfaz acompañantes, es preferente utilizar exclusivamente emulsionantes cuyos pesos moleculares, en contraste con los coloides protectores, son generalmente inferiores a 2000 g/mol. Cuando se utilizan mezclas de sustancias activas en la interfaz, los componentes individuales, naturalmente, deben ser compatibles entre sí, algo que en caso de duda puede verificarse realizando algunos experimentos preliminares. Se da preferencia al uso de emulsionantes aniónicos y no iónicos como sustancias activas en la interfaz. Los emulsionantes adecuados son por ejemplo alcoholes grasos etoxilados de C₈ a C₃₆ o de C₁₂ a C₁₈ que tienen un grado de etoxilación de 3 a 50 o de 4 a 30, mono-, di- y tri- alquilfenoles etoxilados de C₄ a C₁₂ o de C₄ a C₉ que tienen un grado de etoxilación de 3 a 50, sales de metal alcalino de ésteres de dialquilo del ácido sulfosuccínico, sales de metal alcalino y sales de amonio de sulfatos de alquilo de C₈ a C₁₂, sales de metal alcalino y sales de amonio de ácidos alquilsulfónicos C₁₂ a C₁₈ y sales de metal alcalino y sales de amonio de ácidos alquilarilsulfónicos de C₉ a C₁₈. Los emulsionantes catiónicos son por ejemplo compuestos que tienen al menos un grupo amino o grupo amonio y al menos un grupo alquilo C₈-C₂₂.

En un aspecto de la invención, se polimeriza el polímero de acrilato en presencia de al menos un tensioactivo aniónico en una cantidad preferentemente de 0,05 a 5 partes por cada 100 partes en peso de monómeros.

Otros emulsionantes adecuados son compuestos de fórmula general



en la que R⁵ y R⁶ son hidrógeno o alquilo C₄ a C₁₄ y no son simultáneamente hidrógeno, y X e Y pueden ser iones de metal alcalino y/o iones de amonio. Preferentemente, R⁵ y R⁶ son radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 6 a 18 átomos de carbono o hidrógeno y, más particularmente, que tienen 6, 12 y 16 átomos de carbono, no siendo R⁵ y R⁶ ambos simultáneamente hidrógeno. X e Y son preferentemente iones sodio, potasio o amonio, prefiriéndose particularmente el sodio. Son particularmente ventajosos los compuestos en los que X e Y son sodio, R⁵ es un radical alquilo ramificado que tiene 12 átomos de C, y R⁶ es hidrógeno o R⁵. Frecuentemente se hace uso de mezclas técnicas, que incluyen una fracción de 50 a 90 % en peso del producto monoalquilado, siendo un ejemplo Dowfax[®] 2A1. Los emulsionantes adecuados se encuentran también en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 14/1, Makromolekulare Stoffe [compuestos macromoleculares], Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208. Entre los nombres comerciales de emulsionante se pueden citar por ejemplo Dowfax[®] 2 A1, Emulan[®] NP 50, Dextrol[®] OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan[®] OG, Texapon[®] NSO, Nekanil[®] 904 S, Lumiten[®] I-RA, Lumiten[®] E 3065, Disponil[®] FES 77, Lutensol[®] AT 18, Steinapol[®] VSL, Emulphor[®] NPS 25. También son adecuados los emulsionantes copolimerizables que comprenden un doble enlace etilénicamente insaturado que se puede polimerizar por radicales, siendo ejemplos de ellos emulsionantes aniónicos reactivos como Adeka[®] Resoap SR-10,

La polimerización en emulsión tiene lugar en general a entre 30 y 130 °C, preferentemente entre 50 y 95 °C o a entre 50 y por debajo de 90 °C. El medio de polimerización puede consistir en agua solamente, o en mezclas de agua y líquidos miscibles con el mismo, como metanol. Se da preferencia a usar solo agua. La polimerización en emulsión se puede llevar a cabo como una operación discontinua o en forma de un procedimiento de alimentación, que incluye regímenes por etapas o gradientes. Se da preferencia al procedimiento de alimentación, en el que se introduce una parte del lote de polimerización como carga inicial y se calienta a la temperatura de polimerización, se inicia la polimerización y se suministra el resto del lote de polimerización a la zona de polimerización, generalmente a través de una pluralidad de alimentaciones separadas espacialmente, de las cuales una o más comprende los monómeros en forma pura o en forma emulsionada, teniendo lugar las adiciones continuamente, en etapas o a una concentración de gradiente, manteniéndose la polimerización. Para un ajuste más eficaz del tamaño de partícula, por ejemplo, también es posible en la polimerización incluir una siembra de polímero en la carga inicial.

Para la polimerización en emulsión, es posible utilizar los auxiliares típicos y conocidos, como puedan ser iniciadores solubles en agua y agentes de transferencia de cadena, por ejemplo. Los iniciadores solubles en agua para la polimerización en emulsión son por ejemplo sales de amonio y sales de metal alcalino de ácido peroxodisulfúrico, p.ej., peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de amonio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, p.ej., hidroperóxido de terc-butilo. También son adecuados los llamados sistemas iniciadores de reducción-oxidación (rédox). Los sistemas iniciadores rédox están compuestos por al menos un agente reductor generalmente inorgánico y un agente oxidante orgánico o inorgánico. El componente oxidante comprende, por ejemplo, los iniciadores ya especificados anteriormente para la polimerización en emulsión. Los componentes reductores comprenden por ejemplo sales de metal alcalino de ácido sulfuroso, como sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales de metal alcalino de ácido disulfuroso como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos alifáticos y cetonas, como bisulfito de acetona, o agentes reductores como el ácido hidroximetanosulfínico y sales del mismo, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores rédox pueden utilizarse junto con compuestos metálicos solubles cuyo componente metálico puede darse en una pluralidad de estados de valencia. Entre los ejemplos de sistemas iniciadores rédox típicos se incluyen ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/ácido Na-hidroximetanosulfínico o hidroperóxido de terc-butilo/ácido ascórbico. Los componentes individuales, el componente reductor por ejemplo, también pueden ser mezclas, siendo un ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetano sulfínico y disulfito de sodio. Los compuestos indicados se utilizan generalmente en forma de soluciones acuosas, determinándose la concentración más baja por la cantidad de agua que es aceptable en la dispersión y la concentración más alta, por la solubilidad del compuesto correspondiente en agua. En general, la concentración es de 0,1 a 30 % en peso, preferentemente de 0,5 a 20 % en peso, más preferentemente de 1,0 a 10 % en peso, sobre la base de la solución. La cantidad de iniciadores es generalmente del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, sobre la base de los monómeros que se polimericen. También es posible utilizar dos o más iniciadores diferentes para la polimerización en emulsión. Con el fin de eliminar los monómeros residuales, normalmente se agrega el iniciador también después del final de la polimerización en emulsión real.

En la polimerización es posible utilizar agentes de transferencia de cadena para regular el peso molecular, en cantidades, por ejemplo, de 0 a 0,8 partes en peso, por cada 100 partes en peso de los monómeros que se polimericen, reduciendo así la masa molar. La idoneidad es poseída, por ejemplo, por compuestos que tienen

un grupo tiol tal como terc-butil mercaptano, ésteres tioglicólicos, como tioglicolato de 2-etilhexilo (EHTG), mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano, n-dodecil mercaptano o terc-dodecilmercaptano (t-DMK). Se da preferencia a EHTG o t-DMK. También es posible utilizar agentes de transferencia de cadena sin un grupo tiol, como los hidrocarburos C6 a C20, por ejemplo, que forman un radical pentadienilo cuando se extrae hidrógeno, siendo un ejemplo terpinoleno. En una realización, el polímero en emulsión se prepara utilizando de 0,05 a 0,7 % en peso o menos de 0,4 % en peso sobre la base de la cantidad de monómero, de al menos un agente de transferencia de cadena para regular el peso molecular.

En un aspecto de la invención, la tinta de impresión (laminación) está desprovista de amoníaco y aminas terciarias orgánicas volátiles. El término volátil significa compuestos con puntos de ebullición por debajo de 100 °C.

La tinta de impresión (laminación) comprende preferentemente de 8 a 60 % en peso, preferentemente de 15 a 50 % en peso de al menos dos aglutinantes, de 3 a 30 % en peso, preferentemente de 6 a 30 % en peso de pigmentos, de 15 a 60 % en peso, preferentemente de 30 a 60 % en peso de agua y de 0,1 a 5 % en peso de aditivos como, por ejemplo, tensioactivos, agentes antiespumantes y ceras.

Los aglutinantes pueden ser preferentemente exclusivamente una mezcla del aglutinante de dispersión de poliuretano y el aglutinante de dispersión de poliacrilato, tal como se define en el presente documento, sin ningún aglutinante diferente a ellos. Cuando se utilizan diferentes resinas aglutinantes, preferentemente no superan aproximadamente el 50 % en peso o el 20 % en peso de la cantidad total de aglutinante. Las tintas están preferentemente desprovistas de amoníaco; aminas terciarias volátiles, isocianato residual y estaño.

La tinta de impresión (laminación) de la presente invención puede utilizarse en impresión flexográfica o de huecograbado simplemente haciendo pequeños ajustes en las concentraciones de la formulación. Por lo tanto, las concentraciones de los componentes pueden ajustarse para su uso en flexografía o impresión de huecograbado. Por ejemplo, una tinta de huecograbado o una tinta flexográfica comprende preferentemente de aproximadamente 8 a 60 % en peso del aglutinante, de aproximadamente 3 a 30 % en peso del colorante pigmento y de aproximadamente 15 a 60 % en peso de disolvente o agua. La tinta tiene preferentemente una viscosidad entre aproximadamente 15 segundos y 30 segundos, tal como se mide en una copa de flujo no. 2. La medición de la copa de flujo es el procedimiento convencional para medir las viscosidades de la tinta e implica cronometrar el flujo de una cantidad calibrada de tinta a través de un orificio calibrado. Las tintas de menor viscosidad se utilizan normalmente en la impresión de huecograbado y las tintas de mayor viscosidad se utilizan normalmente en la impresión flexográfica. Por lo tanto, cuando la tinta tiene una viscosidad de aproximadamente 28 segundos, medida en una copa de flujo no. 2, es adecuada para la impresión flexográfica y, cuando la tinta tiene una viscosidad de aproximadamente 18 segundos, medida en una copa de flujo no. 2, es adecuado para impresión en huecograbado.

Los aglutinantes forman película al eliminar el agua o la mezcla de agua/disolvente. Las tintas incluyen un colorante además del aglutinante y el disolvente. El colorante es uno o más pigmentos o posiblemente una combinación de pigmento y uno o más colorantes. El colorante puede ser orgánico o inorgánico. Los pigmentos más comunes incluyen colorantes azo (por ejemplo, amarillo disolvente 14, amarillo disperso 23 y amarillo metanil), colorantes de antraquinona (por ejemplo, rojo disolvente 1 11, violeta dispersa 1, azul disolvente 56 y naranja disolvente 3), colorantes de xanteno (verde disolvente 4, rojo ácido 52, rojo básico 1 y disolvente naranja 63), tintes de azina (por ejemplo, negro azabache) y similares. Los principales pigmentos orgánicos utilizables incluyen amarillo de diarilida AAOA (por ejemplo, pigmento amarillo 14 CI no. 21095), amarillo de diarilida AAOA (por ejemplo, pigmento amarillo 12 CI no. 21090), azul de ftalocianina (por ejemplo, pigmento azul 15), rojo de litol (por ejemplo, pigmento rojo 52:1 C 5860:1), rojo de toluidina (por ejemplo, pigmento rojo 22 CI no. 12315), dióxido de titanio violeta (por ejemplo, pigmento violeta 23 CI no. 51319), verde de ftalocianina (por ejemplo, pigmento verde 7 CI no. 74260), azul de ftalocianina (por ejemplo, pigmento azul 15 CI no. 74160), rojo de ácido naftoico (por ejemplo, pigmento rojo 48:2 CI no. 15865:2). Los pigmentos inorgánicos incluyen dióxido de titanio (por ejemplo, pigmento blanco 6 CI no. 77891), negro de humo (por ejemplo, pigmento negro 7 CI no. 77266), óxidos de hierro (por ejemplo, rojo, amarillo y marrón), negro de óxido férrico (para ejemplo, pigmento negro 11 CI no. 77499), óxido de cromo (por ejemplo, verde), ferrocianuro de amonio férrico (por ejemplo, azul) y similares. El colorante no se limita a lo anterior. Siendo así, el colorante puede ser cualquier pigmento orgánico o inorgánico convencional como sulfuro de zinc, pigmento blanco 6, pigmento amarillo 1, pigmento amarillo 3, pigmento amarillo 12, pigmento amarillo 13, pigmento amarillo 14, pigmento amarillo 17, pigmento amarillo 63, pigmento amarillo 65, pigmento amarillo 73, pigmento amarillo 74, pigmento amarillo 75, pigmento amarillo 83, pigmento amarillo 97, pigmento amarillo 98, pigmento amarillo 106, pigmento amarillo 114, pigmento amarillo 121, pigmento amarillo 126, pigmento amarillo 127, pigmento amarillo 136, pigmento amarillo 174, pigmento amarillo 176, pigmento amarillo 188, pigmento naranja 5, pigmento naranja 13, pigmento naranja 16, pigmento naranja 34, pigmento rojo 2, pigmento rojo 9, pigmento rojo 14, pigmento rojo 17, pigmento rojo 22, pigmento rojo 23, pigmento rojo 37, pigmento rojo 170, pigmento rojo 210, pigmento rojo 238, pigmento azul 15, pigmento azul 15:1, pigmento azul 15:2, pigmento azul 15:3, pigmento azul 15:4, pigmento verde 7, pigmento verde 36, pigmento violeta 19, pigmento violeta 23, pigmento negro 7 y similares.

Las tintas de impresión (laminación) también pueden contener los aditivos de tinta habituales para ajustar el flujo, la tensión superficial y el brillo de una tinta impresa. Dichos aditivos son normalmente dispersantes poliméricos, agentes tensioactivos, ceras o una combinación de los mismos. Estos aditivos pueden funcionar como agentes de nivelación, agentes humectantes, cargas, dispersantes, agentes de desespumado o purgadores, o se pueden

agregar adyuvantes adicionales para proporcionar una función específica. Las tintas de impresión de laminación pueden contener un dispersante polimérico cuando el colorante es un pigmento para dispersar el pigmento durante las operaciones de mezclado y molienda en el disolvente. Todos los componentes de la tinta se pueden mezclar y moler para reducir las partículas de pigmento a la distribución de tamaño deseada, normalmente 10 micrómetros o menos, o, alternativamente, pueden mezclarse previamente el pigmento y el dispersante polimérico y triturarse en el disolvente (el medio) para formar una "base" que posteriormente se mezcla con los componentes restantes de la composición de tinta. Los componentes de la tinta pueden mezclarse en una mezcladora de alta velocidad hasta alcanzar una consistencia de suspensión y pasar a continuación a través de un molino de medios hasta que el pigmento se reduce a 10 micrómetros o menos. La amplia versatilidad de las tintas de esta invención les permite prepararse sin un dispersante polimérico, pero preferentemente están hechas con un dispersante polimérico para molienda, por ejemplo, polivinil butiral o mezclado con, por ejemplo, una base de nitrocelulosa o un acrílico solución de resina. Por lo tanto, la tinta de la presente invención puede contener de 0 a aproximadamente 12 partes en peso del dispersante polimérico. Otros colorantes, disolventes y adyuvantes útiles pueden identificarse consultando el manual The Printing Ink Manual.

La presente invención se refiere además al laminado impreso obtenido o que se puede obtener utilizando la tinta de acuerdo con la invención para imprimir sobre al menos una parte de una superficie del laminado. El laminado impreso está hecho preferentemente de al menos dos películas de polímero laminando las películas con un adhesivo de laminación en el que la tinta reside entre las películas laminadas. Al menos una de las películas poliméricas sobre la que reside la tinta comprende preferentemente un material seleccionado entre polipropileno, politereftalato de etileno, poliamida y polietileno de baja densidad.

La presente invención se refiere además al procedimiento de fabricar un laminado impreso, procedimiento que comprende:

aplicar al menos una tinta de laminación de acuerdo con la invención a al menos una parte de una superficie de una primera película de polímero mediante un procedimiento de impresión con rodillo (como, por ejemplo, impresión de huecograbado o impresión flexográfica) y laminar con una segunda película de polímero impresa o sin imprimir la superficie que lleva la tinta de la primera película de polímero mediante el uso de un adhesivo. El material de la primera y/o la segunda película de polímero se selecciona preferentemente entre polipropileno, politereftalato de etileno, poliamida y polietileno de baja densidad.

Asimismo, la invención se refiere también al uso de una tinta de impresión de acuerdo con la invención para imprimir sobre sustratos flexibles, preferentemente sobre películas de polímero; o como tinta de impresión de laminación para fabricar laminados impresos. Estos laminados producen altas fuerzas de adhesión de laminación, preferentemente, de más de 1,5 N/15 mm y lo más preferentemente más de 2 N/15 mm antes y después del sellado térmico. La laminación puede llevarse a cabo a través de procedimientos muy conocidos entre las personas expertas en la materia. Los laminados en general se obtienen, por ejemplo, mediante una tinta de acuerdo con la invención en la superficie de un sustrato plástico. Tras el secado, se obtiene un sustrato revestido. A continuación, se utiliza un adhesivo de laminación para fijar una segunda superficie de plástico al sustrato revestido. Los sustratos plásticos son preferentemente películas de polímero, especialmente películas de polímero transparentes o en las que al menos una película de polímero es transparente.

Las tintas de diferentes colores de la invención son especialmente adecuadas para la impresión múltiple, es decir, una primera capa de tinta impresa coloreada está cubierta con al menos una capa de tinta de color blanco o no blanco adicional.

Los beneficios de las tintas de la invención son la alta compatibilidad del aglutinante con los pigmentos; buen comportamiento de bloqueo de la película impresa antes de la laminación; alta fuerza de adhesión de laminación de los laminados de película, también en caso de impresión múltiple; alta re-solubilidad de la tinta que se ha secado temporalmente en los rodillos de impresión; tintas orgánicas sin solventes.

La invención se ilustra a continuación mediante los siguientes ejemplos no exhaustivos.

Ejemplos

Dispersiones de poliácido (PAD)

50 PAD1

Se cargan previamente un reactor de polimerización de vidrio en agitación de 2 litros 331 g de agua desionizada 6,25 g Disponil® LBDS 20 (emulsionante n-alkil-(C10-C13) bencenosulfonato de sodio), se lava por descarga con nitrógeno y caliente a 85 °C. Se agrega rápidamente una solución de 3 g de peroxodisulfato de amonio y 1,25 g de hidrogeno carbonato de sodio en 62 g de agua desmineralizada y se mantiene durante 5 min. Se agrega durante 110 minutos desde un tanque de adición en agitación una emulsión preparada a partir de 110 g de agua, 56,3 g de Disponil® LBDS 20, 290 g de acrilato de n-butyl, 189 g de metacrilato de metilo, 1 g de ácido acrílico y 20 g de acrilato acetacetoxi etilo. Se mantiene durante otros 30 minutos a 85 °C. Se enfría a 80 °C. Se agrega durante 60

minutos como materias primas por separado 3 g de una solución acuosa al 10 % de hidroperóxido de t-butilo y 3,8 g de una solución acuosa al 13 % de bisulfito de acetona sódica. Se mantiene durante otros 30 minutos a 80 °C. Se enfría a 35 °C, se ajusta el pH a 7,8 agregando la cantidad requerida de solución acuosa de amoníaco al 25 %. Se filtra a través de una malla de filtro de 125 µm.

5 Contenido de sólidos por determinación gravimétrica: 47,8 %

pH: 7,8

Tamaño de partícula 126 nm por dispersión dinámica de luz (DLS)

Temperatura de transición vítrea (Tg) de una película de dispersión de polímero seca por calorimetría diferencial de barrido (DSC): 0 °C

10 **PAD2**

Se cargan previamente en un reactor de polimerización de 2 litros 390 g de agua desionizada y 9,1 g de una emulsión de siembra de poliestireno de 30 nm con un contenido de sólidos de 30 %, estabilizado con 20 % en peso de sólido/dodecilsulfato de sodio sólido. Se evapora el reactor con nitrógeno y se calienta a 80 °C. Se agregan 36 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de amonio. Se introduce la mezcla de monómeros A, que consiste en 87,5 g de acrilato de etilo, 12,5 g de ácido acrílico y 0,6 g de tioglicolato de etilhexilo como agente de transferencia de cadena durante 45 minutos a 80 °C. Al cabo de 5 minutos de tiempo de retención, se comienza a introducir la mezcla de monómeros B, que consiste en 240 g de metacrilato de metilo y 240 g de acrilato de n-butilo durante 3 h. Durante estas 3 h, se eleva la temperatura a entre 80 °C y 95 °C. Al cabo de 30 minutos desde que se empieza a introducir la mezcla de monómero B, se introduce una solución acuosa de amoníaco al 2 % en peso en reactor durante 2,5 h. Una vez finalizada la mezcla B y la introducción de amoníaco, se agregan 15 g de una solución acuosa de amoníaco al 2 % en peso y 5,7 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso durante 15 minutos. A continuación, se agrega una solución de 1 g de bisulfito de sodio en 10,8 g de agua en un disparo y se mantiene la mezcla de polimerización a 95 °C durante 30 min. Después de enfriar a 30 °C, se filtra la dispersión utilizando una bolsa de filtro de 125 µm.

25 Contenido de sólidos: 48,9 %,

pH: 8,5

Tamaño de partícula medido por dispersión dinámica de luz = 156 nm

Tg de una película seca medida por DSC = 13 °C

PAD3

30 El mismo procedimiento que en el ejemplo PAD2, con una mezcla de monómeros B que consiste en 300 g de acrilato de etilo y 100 g de estireno.

Contenido de sólidos: 48,9 %,

pH: 7,5

Tamaño de partícula medido por dispersión dinámica de luz = 147 nm

35 Tg de una película seca medida por DSC = 10 °C

PAD4

Se cargan previamente en un reactor de polimerización 2l equipado con un agitador de ancla, 363 g de agua desmineralizada y 2,6 g de Disponil® LBDS20 y se calienta a 85 °C. Se agrega una solución de 2,5 g de peroxodisulfato de amonio. Al cabo de 5 min, se agrega una mezcla de 250 g de acrilato de n-butilo, 175 g de metacrilato de metilo y 62,5 g de estireno durante 2 h. Paralelamente a esta adición, se agrega una mezcla de 100 g de agua desmineralizada, 39 g de Disponil® FES77 y 20 g de una solución acuosa de acrilamida al 50 % en peso durante 2 h al tiempo que se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción agitada a 85 °C. Después de la adición, se agita la mezcla durante 30 minutos a 85 °C y después se enfría a 80 °C. En el transcurso de 1 h, se añaden 3 g de una solución al 10 % de hidroperóxido de t-butilo y 3,82 g de una solución acuosa al 13 % de acetonbisulfito. Se enfría la mezcla a 35 °C, se neutraliza a pH 8,5 por adición de 1,6 g de solución acuosa de amoníaco al 25 % y se filtra a través de una malla de filtro de 125 µm.

pH: 8,5

tamaño de partícula por DLS: 133 nm,

La temperatura de transición vítrea (Tg) de la película seca medida por DSC (punto medio de la segunda curva de calentamiento) es de 17 °C

50

PAD5 (comparativo; 5 % en peso de ácido acrílico)

El mismo procedimiento que PAD2, con la mezcla de monómeros A que consiste en 75 g de acrilato de etilo, 30 g de ácido acrílico y 0,6 g de tioglicolato de etilhexilo y la mezcla B que consiste en 240 g de metacrilato de metilo y 240 g de acrilato de n-butilo.

55 Contenido de sólidos 49,1 %,

pH: 6,5

Tamaño de partícula medido por dispersión dinámica de luz = 282 nm

Tg de una película seca medida por DSC = 17 °C

Dispersiones de poliuretano (PUD)

5 Materiales:

poli(éster)poliol: a base de ácido adípico, neopentilglicol, 1, 6-hexanodiol, valor OH 56 mg KOH/g polímero.
 Poli (tetrahidrofurano)diol: PolyTHF® 2000, valor OH 57 mg KOH/g polímero, peso molecular 1950-2050 g/mol
 polietilén glicol iniciado con metilo: desalado, valor OH 28 mg KOH/g polímero
 polietilén glicol iniciado con butanol: valor OH 28 mg KOH/g polímero, peso molecular 2158 g/mol

10 **PUD1**

Se cargan 200 g de poliéster (a base de ácido adípico, neopentilglicol, 1, 6-hexanodiol, valor OH = 56 mg KOH/g polímero), 200 g de PolyTHF® 2000 y 78 g de un polietilenglicol iniciado con butanol (valor OH 28 mg KOH/g polímero) en el recipiente de reacción junto con 0,2 g de neodecanoato de bismuto. Se calienta la mezcla a una temperatura interna de 60 °C y se agrega una mezcla de diisocianato de isoforona (46 g) y di(4,4'-isocianatociclohexil)metano (54 g). Se agrega acetona (48 g) y se calienta la mezcla a reflujo. Al cabo de una hora y 30 minutos desde el comienzo del reflujo, se agrega 1,4-butanodiol (4,3 g) y se agita la reacción adicionalmente a reflujo. Al cabo de 30 minutos desde la adición de 1,4-butanodiol, se diluye la mezcla de reacción con acetona (468 g). A una temperatura interna de 50 °C, se agrega una solución acuosa al 40 % de sal de sodio del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano carboxílico (27 g) durante 5 minutos, y la mezcla se agita durante 5 minutos. Se dispersa la mezcla de reacción mediante la adición de agua (588 g) en 15 min. Se agrega una solución acuosa al 6,5 % de dietilentriamina (92 g) en 10 minutos. Se realiza una destilación a presión reducida para eliminar la acetona.

Contenido de sólidos por determinación gravimétrica: 42,2 %,

pH: 9,8

Tamaño de partícula medido por DLS: 140 nm.

25 **PUD2**

Se produjo la dispersión de manera análoga a PUD1. Mezcla de monómeros:

	Poliéster-poliol	190,25 g
	PolyTHF® 2000	190,25 g
30	polietilenglicol iniciado con metilo (valor OH 28 mg KOH/g polímero)	71 g
	Neodecanoato de bismuto	0,25 g
	Diisocianato de isoforona	44,8 g
	Di(4,4'-isocianatociclohexil) metano	53,3 g
	1,4-butanodiol	4,23 g
	Sal de sodio del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano carboxílico	10,2 g
35	Dietilentriamina	5,9 g
	Sólidos: 43,2 %	
	pH: 10	
	Tamaño de partícula por DLS: 101 nm	

PUD3

40 Se produjo la dispersión de manera análoga a PUD1. Mezcla de monómeros:

	Poliéster-poliol	435,3 g
	Trimetilolpropano	3,6 g
	polietilenglicol iniciado con butanol (valor OH 28 mg KOH/g polímero)	65,7 g
45	Neodecanoato de bismuto	0,25 g
	Isoforonodiisocianato	38,5 g
	di(4,4'-isocianatociclohexil)metano	45,7 g
	Dietilentriamina	5 g
	Sólidos: 47,3	
	pH: 9,0	
50	tamaño de partícula por DLS: 119 nm	

PUD4

Se cargan 406 g de poliéster (a base de ácido adípico, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, valor OH = 56 mg KOH/g polímero), 74 g de un polietilenglicol iniciado con butanol (valor OH 28 mg KOH/g polímero), 4,05 g de trimetilolpropano y 6,55 g de ácido dimetilolpropiónico en el recipiente de reacción junto con 0,25 g de neodecanoato

de bismuto. Se calienta la mezcla a una temperatura interna de 60 °C y se agrega una mezcla de isofofonadiisocianato (43 g) y di(4,4'-isocianato-ciclohexil)metano (51,4 g). Se agrega acetona (50 g) y se calienta la mezcla a reflujo. Al cabo de dos horas desde el comienzo del reflujo, se diluye la mezcla de reacción con acetona (482 g). A una temperatura interna de 50 °C, se agrega 2-dimetiletanolamina (4.36 g) y con 5 g de agua durante 11 min diluido. Se dispersa la mezcla de reacción mediante la adición de agua (588 g) en 15 min. Se agrega una solución acuosa al 6,5 % de dietilentriamina (87 g) en 10 minutos. Se realiza una destilación a presión reducida para eliminar la acetona.

Sólidos: 38 %

pH: 9,2

10 tamaño de partícula por DLS: 80 nm

PUD5

Se produjo la dispersión de manera análoga a PUD1. Mezcla de monómeros:

	Poliéster-poliol	400 g
	polietilenglicol iniciado con butanol (valor OH 28 mg KOH/g polímero)	17 g
15	Elastostab® H02 (estabilizador)	2,5 g
	Acetato de cesio	0,025 g
	Isofofonadiisocianato	35,4 g
	di (4,4'-isocianatociclohexil) metano	42,9 g
20	Sal sódica del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico	11,3g
	Isofofonadiamina	1,8 g
	Dietilentriamina	3,9 g
	Sólidos: 39,7 %	
	pH: 7,1	
	tamaño de partícula por DLS: 220 nm	

25 **Ejemplos de mezclas**

Se puede utilizar cualquier combinación de cualquier dispersión de poliuretano PUD1 a PUD5 con cualquiera de las dispersiones de poliacrilato PAD 1 a PAD 4 de acuerdo con la invención para preparar composiciones de tinta.

Ejemplo de mezcla 1 (50:50)

30 Se mezclan 250,5 g de PAD1 y 302,3 g de PUD5 en un recipiente en agitación y se diluyen con 47,2 g de agua desionizada y se ajusta al pH deseado con 25 % en peso de solución acuosa de amoniaco sólidos 38,9 %
pH 8,9

Ejemplo de mezcla 2 (50:50)

35 Se mezclan 245,4 g de PAD2 y 283,7 g de PUD1 en un recipiente en agitación, se diluyen con 70,9 g de agua desionizada y se ajusta al pH deseado con una solución acuosa de amoniaco al 25 % en peso.
Sólidos: 39,4 %
pH: 8,6

Ejemplo de mezcla 3 (55/45)

40 Se mezclan 269,9 g de PAD2 y 284,2 g de PUD4 en un recipiente en agitación, se diluyen con 45,9 g de agua desionizada y se ajusta al pH deseado con una solución acuosa de amoniaco al 25 % en peso.
Sólidos: 40,0 %
pH: 8,6

Ejemplo 4 (50/50)

45 Se mezclan 243,4 g de PAD4 y 277,8 g de PUD2 en un recipiente en agitación, se diluyen con 78,8 g de agua desionizada y se ajusta al pH deseado con una solución acuosa de amoniaco al 25 % en peso.
Sólidos: 39,3 %
pH: 8,9

Ejemplo 5 (65/35)

50 Se mezclan 319 g de PAD3 y 177,6 g de PUD3 en un recipiente en agitación, se diluyen con 103,4 g de agua desionizada y se ajusta al pH deseado con una solución acuosa de amoniaco al 25 % en peso.
Sólidos: 39,3 %
pH: 8,9

Ejemplo comparativo 1

Se preparó una dispersión de poliuretano de acuerdo con la descripción del ejemplo 2 del documento WO2009/023520.

Sólidos: 33,9 %

pH: 8,8

5 tamaño de partícula por DLS: 108 nm

Ejemplo comparativo 2 (50/50)

Se mezclan 244,4 g de PAD5 (comparativo) y 283,7 g de PUD1 en un recipiente en agitación, se diluyen con 71,9 g de agua desionizada y se ajustan al pH deseado con una solución acuosa de amoníaco al 25 % en peso.

Sólidos: 39,3 %

pH: 8,7

10

Preparación y prueba de tintas:

Preparación de la tinta:

Se prepara una tinta de laminación cian, mezclando 30 partes en peso de un concentrado de pigmento a base de resina que consiste en 40 % en peso de pigmento orgánico PB15.3, 10 % de resina dispersante Joncryl® HPD96, 0,5 % de agente antiespumante (Tegofam® 810) y 48,5 % de agua con 70 partes del aglutinante de tinta de la invención.

15

Se prepara una tinta de laminación blanca, mezclando partes de un concentrado de pigmento sin resina que consiste en 75 % de dióxido de titanio (Sachtleben RDI/S), 3 % de tensioactivo (Tego® Dispers 750W), 0,5 % antiespumante (Tegofam® 810) y 21,5 % de agua con 60 partes del aglutinante de tinta de la invención.

20

Se mide directamente la viscosidad de la tinta después de la preparación de la tinta, al cabo de dos días a temperatura ambiente (20 °C). Se diluye la tinta con agua para imprimir viscosidad (tiempo de flujo máximo de 20 a 25 segundos en una copa DIN4) y se imprime en una película de poliéster.

Aglutinante de tinta	Viscosidad tinta blanca inicial copa DIN 4 [s]	Viscosidad tinta blanca tras 2d copa DIN 4 [s]	Viscosidad tinta cian inicial copa DIN 4 [s]	Viscosidad tinta cian tras 2d copa DIN 4 [s]
Ejemplo 1	19	17	29	25
Ejemplo 2	18	17	20	18
Ejemplo 3	19	19	23	19
Ejemplo 4	18	17	19	18
Ejemplo 5	18	18	19	19
Ejemplo comparativo 1	19	15	48	67
Ejemplo comparativo 2	77	60	58	46

Aplicación de tinta:

25 Se aplicó tinta sobre una película de poliéster tratada químicamente (Mylar® 813), utilizando una barra de alambre 0 (tinta húmeda de 4 µm). Se aplican las tintas coloreadas en una capa para pruebas de bloque y capacidad de resolución o en dos capas para pruebas de laminación. Se aplican las tintas blancas en una capa sobre poliéster para el bloqueo y capacidad de resolución o como una 3ª capa en la parte superior de dos capas de tinta de color para las pruebas de laminación.

30 Para impresión de una capa: se coloca el sustrato impreso en un horno de aire en circulación durante 10 segundos a una temperatura del aire de 60 °C, a continuación, se deja imprimir durante 1 hora a temperatura ambiente antes de laminarlo con la película secundaria o analizarla, por ejemplo, en cuanto a la resistencia al bloqueo.

35 Para impresión de dos capas: se imprime la primera capa de color, se seca 10 segundos a 60 °C en un horno de aire en circulación, se imprime la segunda capa de tinta blanca, se seca 10 segundos a 60 °C y se deja imprimir durante 1 hora a temperatura ambiente, antes de laminarla con la película secundaria.

Prueba de capacidad de resolución de la tinta

Se aplica la tinta sobre OPP tratado con corona utilizando una barra de alambre 1 (6 µm de peso de revestimiento

húmedo) y a continuación se deja secar en diferentes condiciones de secado:

- a) Se deja durante 1 minuto a temperatura ambiente
- b) Se deja durante 5 minutos a temperatura ambiente
- c) Se deja durante 10 minutos a temperatura ambiente
- 5 d) Se deja durante 1 minuto en un horno con circulación de aire a 60 °C

Después del secado, se pone una gota de tinta en la impresión y luego se limpia. La cantidad de tinta eliminada de la impresión original se considera una medida de la capacidad de la tinta para volverse a disolver después de que se haya secado.

Aglutinante de tinta	Tinta blanca al cabo de 10 min a temperatura ambiente	Tinta cian al cabo de 10 min a temperatura ambiente
Ejemplo 1	+	+
Ejemplo 2	+	+
Ejemplo 3	++	+
Ejemplo 4	o	o
Ejemplo 5	+	+
Ejemplo comparativo 1	-	-
Ejemplo comparativo 2	++	++
Grados de capacidad de resolución: ++ = muy bueno, + = bueno, o = ok, - = pobre, -- = muy pobre		

10 **Preparación de laminados impresos:**

Para analizar las fuerzas de adhesión de laminación, se laminaron las impresiones en PET tratado químicamente con LDPE normal (polietileno de baja densidad) con un adhesivo de laminación de poliuretano de 2 componentes para dar laminados de PET/LDPE.

Preparación del adhesivo de laminación de poliuretano de 2 componentes:

- 15 Endurecedor Liofol® UR6080: 8,0 partes en peso (obtenidas de adhesivos industriales Henkel)
- Liofol® UR7780: 20,0 partes en peso (obtenidas de adhesivos industriales Henkel)
- Acetato de etilo: 20,0 partes en peso (disolvente para facilitar la aplicación)

20 Se aplica el adhesivo recién preparado (utilizando una barra de alambre 1,6 mm húmeda) a la película secundaria (sin imprimir) con un peso de revestimiento de 2,5 g/m² (seco) y, posteriormente, se seca en el horno durante 10 s a 60 °C para evaporar el solvente. A continuación, se aplican cuidadosamente las películas impresas con el lado impreso al lado adhesivo de las películas secundarias, evitando así la creación de burbujas de aire en el laminado, para dar estructuras laminadas de PET/LDPE. Se prensa firmemente la construcción laminada, utilizando un rodillo de 10 kg. Se almacenan los laminados resultantes durante 3 días a presión (aprox. 0,25 kg/cm²) para permitir que el adhesivo se cure.

25 **Prueba de fuerza de adhesión de laminación (FAL)**

30 Para medir la fuerza de adhesión de laminación (= fuerza necesaria para pelar el laminado abierto), se corta una tira de 15 mm de ancho del laminado curado y se mide la fuerza de adhesión utilizando un aparato de pruebas de tracción de Lloyd Instruments. Se realiza la medición a una velocidad de 150 mm/min. Durante la medición, la tira laminada debe mantenerse bajo un ángulo de 90 °C contra las abrazaderas de película. Esta prueba se repite después de que la tira laminada ha sido termo-sellada a 140 °C con 400 N durante 1 s utilizando un sellador térmico Brugger, para simular el procedimiento de sellado por calor. La fuerza de adhesión de laminación se notifica en Newton por 15 mm [N/15 mm].

Aglutinante de tinta	FAL de un laminado impreso con dos capas de tinta azul [N/15 min]	FAL de laminado impreso con dos capas de tinta azul más una capa de tinta blanca [N/15 mm]
Ejemplo 1	2,2	1,8
Ejemplo 2	3,0	2,4
Ejemplo 3	2,1	2,0
Ejemplo 4	DT	2,2
Ejemplo 5	2,3	1,9
Ejemplo comparativo 1	0,7	0,5
Ejemplo comparativo 2	0,9	0,7

DT: rasgado directo del laminado, es decir, una fuerza de adhesión de laminación muy alta, superior a la resistencia del material; como consecuencia del rasgado, no es posible determinar el valor FAL

Los ejemplos de la invención tienen una fuerza de adhesión de laminación de más de 1 N/15 mm, preferentemente más de 1,5 N/15 mm.

5 **Prueba de resistencia al bloqueo:**

Se imprime la tinta diluida (diluida a una viscosidad de 20-25 segundos en una copa DIN4) en una película de PET. Peso del revestimiento aplicado: 1,0 g/m² para tinta de color y 1,5 g/m² para tinta blanca. Se seca la impresión en un horno: 10 segundos a 60 °C. Después del secado, se colocará una segunda película sin imprimir en la parte superior de la película impresa, con la parte posterior de la segunda película mirando hacia el lado impreso de la primera película impresa. Se colocarán las películas en una prensa de laboratorio Specac y se bloquearán a 5 toneladas/30 °C/24 horas (que representan 65 kg/cm²). Después de retirar las muestras del aparato de pruebas de bloqueo, se separa la película de la capa sin imprimir de la capa impresa y se juzga a simple vista la tendencia de la película sin imprimir a adherirse a la película impresa ("bloqueo") que se registrará como "Liberación" (pegajosidad) y "Daño" (transferencia de tinta a la película sin imprimir). A continuación, se presentan ejemplos típicos de resultados de medición de resistencia de bloqueo. Los valores van de 1 (muy mala, tinta de bloqueo) a 5 (muy buena, tinta sin bloqueo). Los valores de liberación de 3 o superiores indican un rendimiento aceptable.

	Resultados de la prueba de bloqueo Blanco en 813		Prueba de bloqueo Cian en 813	
	Liberación	Daño	Liberación	Daño
Ejemplo 1	3,5	5	5	5
Ejemplo 2	3	5	4,5	5
Ejemplo 3	3,5	5	4	5
Ejemplo 4	3,5	5	4	5
Ejemplo 5	3	5	3,5	5
Ejemplo comparativo 1	5/4,5	5	4,5	5
Ejemplo comparativo 2	5	5	5	5

Si bien el ejemplo comparativo 1 presenta una buena resistencia al bloqueo, la capacidad de resolución de la tinta y la fuerza de adhesión de laminación son insuficientes.

Si bien que el ejemplo comparativo 2 presenta una buena resistencia al bloqueo y una buena capacidad de resolución de la tinta, la fuerza de adhesión de laminación es insuficiente.

Los ejemplos de la invención 1 a 5 presentan un mejor equilibrio de propiedades al tener una capacidad de resolución de la tinta buena o al menos aceptable, una buena fuerza de adhesión de laminación y resistencia de bloqueo aceptable.

REIVINDICACIONES

1. Una tinta de impresión a base de agua que comprende al menos dos aglutinantes, al menos un pigmento, un vehículo acuoso y aditivos opcionales, en la que al menos un aglutinante es un aglutinante de dispersión de poliuretano y al menos un aglutinante es un aglutinante de dispersión de poli(met)acrilato, en el que el poliuretano está hecho de componentes que comprenden:
- a) al menos un diisocianato,
 - b) al menos un diol que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol,
 - c) al menos un compuesto funcional monohidroxilado que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol,
 - d) opcionalmente, al menos un compuesto polifuncional que tiene al menos tres grupos NCO o que tiene al menos tres grupos reactivos con NCO,
 - e) opcionalmente, al menos una diamina que no tiene grupos ácidos,
 - f) opcionalmente, un compuesto que tiene al menos un grupo reactivo con NCO y al menos un grupo iónico o ionizable,
 - g) opcionalmente, al menos uno o más compuestos de poliol que tienen un peso molecular promedio en número de menos de 500 g/mol, preferentemente, de 60 a 490 g/mol; y en la que el poli(met)acrilato tiene una temperatura de transición vítrea entre -20 y + 40 °C, preferentemente de -10 a +35 °C y se prepara por polimerización de componentes que comprenden:
 - h) al menos un monómero de vinilo seleccionado del grupo que consiste en acrilatos, metacrilatos y estireno,
 - i) de 0,1 a 4 % en peso de uno o más monómeros de vinilo con un grupo ácido, preferentemente ácido (met)acrílico,
 - j) opcionalmente, hasta 5 % en peso de uno o más monómeros de vinilo hidrófilos no iónicos con una solubilidad en agua de más de 100 g/l a 20 °C, preferentemente, seleccionados del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, acrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxietilo,
 - k) opcionalmente, uno o más monómeros adicionales diferentes de los monómeros h), i) y j).
- y en la que el poliuretano y el poli(met)acrilato están presentes en una relación de peso de 1:9 a 9:1, preferentemente de 1:5 a 5:1, más preferentemente de 1:3 a 3:1, en base al peso total de los polímeros.
2. La tinta de impresión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el diisocianato (a) se selecciona del grupo que consiste en 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), tetrametilxilileno diisocianato (TMXDI), hexametilen diisocianato (HDI), bis(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI) o mezclas de los mismos.
3. La tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto monofuncional (c) es al menos un compuesto monohidroxi-poli(óxido de alquileo) que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol, en la que el alquileo es preferentemente etileno y/o propileno.
4. La tinta de impresión de acuerdo con la reivindicaciones anterior, en la que al menos un monohidroxipoli(óxido de alquileo) (c) constituye de 4 % a 15 % en peso del polímero de poliuretano.
5. La tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los componentes (b) y (c) constituyen juntos al menos 75 % del peso del poliuretano.
6. La tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un diol (b) se selecciona del grupo que consiste en (b1) poliésterdioles preparados a partir de al menos un ácido dicarboxílico de fórmula $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, en la que y es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20, y al menos un alcohol polihídrico seleccionado del grupo que consiste en compuestos de fórmula $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en la que x es un número de 1 a 20, y neopentil glicol y mezclas de los mismos, y (b2) al menos un poliéterdiol o mezclas de (b1) y (b2).
7. La tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un compuesto polifuncional (d) es un compuesto de triamina.
8. La tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un compuesto (f) es un compuesto de ácido diamino, que se selecciona preferentemente del grupo que consiste en compuestos de ácido diamino carboxílico y compuestos de ácido diamino sulfónico y, preferentemente, ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano-sulfónico, ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico y las sales de metal alcalino correspondientes del mismo.
9. La tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el poliuretano está hecho de componentes que comprenden
- a) de 5 a 30 % en peso del al menos un diisocianato (a) que se selecciona del grupo que consiste en 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), tetrametilxilileno diisocianato (TMXDI), hexametilen diisocianato (HDI), bis(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI) o mezclas de los mismos
 - b) de 10 a 80 %, o 20 a 80 % del al menos un diol que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol, que se selecciona del grupo que consiste en (b1) poliésterdioles hechos de al menos un ácido

- dicarboxílico de fórmula $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, en la que y es un número del 1 al 20, preferentemente un número par de 2 a 20, y al menos un alcohol polihídrico seleccionado del grupo que consiste en compuestos de fórmula $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en la que x es un número de 1 a 20, y neopentil glicol y mezclas de los mismos, y (b2) al menos un poliéterdiol o mezclas de (b1) y (b2),
- 5 c) de 1 a 20 % en peso del al menos un compuesto monohidroxi-poli(óxido de alquileo) que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol,
- d) de 0 a 10 % en peso de al menos un compuesto de poliamina que tiene al menos tres grupos amino,
- e) de 0 a 10 % en peso, preferentemente de 0,1 a 10 %, en peso de al menos una diamina que no tiene grupos ácidos,
- 10 f) 0,5 a 10 % en peso de al menos un compuesto de ácido diamino, que se selecciona preferentemente del grupo que consiste en compuestos de ácido diamino carboxílico y compuestos de ácido diamino sulfónico y, preferentemente, ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano-sulfónico, ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico y las sales de metal alcalino correspondiente de los mismos
- 15 g) de 0 a 20 % en peso del uno o más compuestos de poliol opcionales que tienen un peso molecular promedio en número de menos de 500 g/mol, preferentemente, de 60 a 490 g/mol.
10. La tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende de 8 a 60 % en peso de los al menos dos aglutinantes, de 3 a 30 % en peso de pigmentos, de 15 a 60 % de agua y de 0,1 a 5 % en peso de aditivos, como tensioactivos, agentes antiespumantes y ceras.
- 20 11. La tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que se polimeriza el poli(met)acrilato en presencia de al menos un tensioactivo aniónico en una cantidad preferentemente de 0,05 a 5 partes por cada 100 partes en peso de monómeros.
- 25 12. La tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que se utilizan los monómeros de vinilo (h) en una cantidad de al menos 60 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros de vinilo y comprende una mezcla de al menos un monómero blando (h1) preferentemente en una cantidad de 25 a 75 % en peso en base a la cantidad total de monómeros de vinilo y al menos un monómero duro (h2) preferentemente en una cantidad de 20 a 70 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros de vinilo, en la que los monómeros blandos son monómeros que tienen una temperatura de transición vítrea por debajo de 0 °C cuando están polimerizados como homopolímeros, preferentemente, acrilatos de alquilo con 2 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo, y los monómeros duros son monómeros que tienen una temperatura de transición vítrea por encima de 0 °C, cuando están polimerizados como homopolímeros, preferentemente metil(met)acrilato o estireno.
- 30 13. La tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el poli(met)acrilato está hecho de
- 35 h1) de 25 a 75 % en peso de al menos un monómero de vinilo blando seleccionado del grupo que consiste en acrilato de etilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo,
- h2) de 20 a 70 % en peso de al menos un monómero de vinilo duro seleccionado del grupo que consiste en acrilato de metilo, metacrilato de metilo y estireno,
- i) de 0,5 a 4 % en peso de ácido (met)acrílico
- 40 j) de 0 a 5 % en peso de uno o más monómeros vinílicos hidrófilos no iónicos con una solubilidad en agua de más de 100 g/l a 20 °C, seleccionado del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, hidroxietilacrilato e hidroxietilmetacrilato,
- en la que la suma de monómeros (h1) y (h2) es al menos 80 % en peso.
14. Un laminado impreso que tiene la tinta de cualquiera de las reivindicaciones anteriores sobre al menos una parte de su superficie.
- 45 15. El laminado impreso de la reivindicación anterior en el que el laminado está hecho de al menos dos películas de polímero por laminación de las películas con un adhesivo de laminación, en el que la tinta reside entre las películas laminadas.
- 50 16. El laminado impreso de cualquiera de las dos reivindicaciones anteriores, en el que al menos una de las películas de polímero en cuya superficie reside la tinta comprende un material seleccionado entre polipropileno, politereftalato de etileno, poliamida y polietileno de baja densidad.
- 55 17. Un procedimiento de fabricación de un laminado impreso que comprende aplicar al menos una tinta de laminación de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en al menos parte de una superficie de una primera película de polímero a través de un procedimiento de impresión con rodillo, preferentemente por impresión de huecograbado o por impresión flexográfica y laminar una segunda película de polímero impresa o sin imprimir con la superficie que lleva la tinta de la primera película de polímero mediante el uso de un adhesivo.
18. El procedimiento de la reivindicación anterior, en el que el material de la primera y/o segunda película de polímero se selecciona entre polipropileno, politereftalato de etileno, poliamida y polietileno de baja densidad.

19. Uso de una tinta de impresión de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para imprimir sustratos flexibles, preferentemente películas de polímero, o como tinta de impresión de laminación para fabricar laminados impresos.