

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 384**

51 Int. Cl.:

C09D 11/02 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2004 PCT/EP2004/002238**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.09.2004 WO04081127**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2004 E 04717605 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **08.01.2020 EP 1603982**

54 Título: **Tintas para impresión con derivados de ácidos ciclohexanopolicarboxílicos**

30 Prioridad:

14.03.2003 DE 10311588
19.12.2003 DE 10360391

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
31.08.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BEDAT, JOELLE;
BREITSCHIEDL, BORIS y
SELBERDINGER, RICHARD

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCIÓN

Tintas para impresión con derivados de ácidos ciclohexanopolicarboxílicos

La presente invención se refiere a tintas para impresión para empaques, así como lacas para impresión, que contienen como componentes derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico.

5 En los denominados procedimientos de impresión mecánica como impresión por offset, impresión en relieve, flexografía, huecograbado o serigrafía se transfiere al sustrato la tinta para impresión mediante contacto con el sustrato de una placa para impresión o molde de impresión dotados con tinta para impresión. Las tintas para impresión para este procedimiento de impresión comprenden comúnmente solventes, colorantes, aglutinantes así como diferentes aditivos, como por ejemplo plastificantes, antiestáticos o ceras. Las tintas para impresión para procedimientos de impresión mecánica comprenden colorantes pastosos para impresión con elevada viscosidad para la impresión offset e impresión en relieve así como tintas líquidas para impresión con viscosidad comparativamente baja para la impresión flexo y por huecograbado. Por ejemplo, en "Printing Inks" - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición, entrega electrónica 1999 se manifiestan otros detalles.

15 Las placas para impresión pueden ser aplicadas como base sobre el sustrato (denominada "capa base") o después del procedimiento de impresión como recubrimiento sobre los sustratos impresos. Se aplican capas base por ejemplo para el mejoramiento de la adherencia al sustrato. Como recubrimiento las lacas para impresión sirven por ejemplo para la protección de la imagen impresa, para propósitos estéticos o para la regulación de las propiedades de aplicación. De este modo, por ejemplo puede influirse en la rugosidad de la superficie, las propiedades eléctricas o la tendencia a empañarse con vapor de agua, mediante lacas para impresión formuladas de manera adecuada. Comúnmente, la aplicación de las lacas para impresión ocurre en línea por medio de un mecanismo de aplicación de laca en la máquina de impresión. Las lacas para impresión no contienen colorantes, por regla general se prescinde de ellos de modo similar como se combinan las tintas para impresión.

25 Las tintas para impresión son usadas también en materiales de varias capas. Los materiales de varias capas consisten en dos o más láminas plásticas, por ejemplo láminas de poliolefina, láminas metálicas o láminas plásticas metalizadas, que están unidas mutuamente por ejemplo mediante laminación o con ayuda de adhesivos adecuados de laminación. Los compuestos pueden comprender aun otras capas funcionales, por ejemplo capas para bloquear el olor o para el bloqueo del vapor de agua.

30 Comúnmente, los materiales de varias capas para la fabricación de empaques están impresos o recubiertos. Al respecto, puede aplicarse la tinta para impresión sobre la superficie del material de varias capas, sin embargo ella puede encontrarse también en particular entre dos láminas. El experto sabe que para una buena resistencia del compuesto, es importante un contenido tan bajo como sea posible de solvente residual en la capa de impresión seca.

35 Las tintas para impresión contienen, aparte de aglutinante, solvente y colorante, comúnmente diferentes agentes auxiliares o aditivos. Tales agentes auxiliares o aditivos sirven en particular para el ajuste fino de las propiedades técnicas de aplicación de la tinta para impresión, como por ejemplo adherencia, resistencia a la abrasión, velocidad de secado o capacidad de deslizamiento.

40 Los plastificantes proporcionan por ejemplo mejor elasticidad de la película de colorante sobre el sustrato. Esto es importante en particular en la impresión sobre sustratos no absorbentes, como por ejemplo láminas de polímero o metálicas, puesto que aquí de modo natural la tinta para impresión no puede penetrar en el sustrato, sino que después de la evaporación del solvente permanece una película seca sobre el sustrato. Por ello, las tintas para impresión para tales sustratos tienen que exhibir muy buenas propiedades de formación de película así como una muy particularmente buena resistencia a la abrasión y adherencia, con ello la película seca no se desprende nuevamente de la base por desgaste mecánico.

45 Se conoce el uso en tintas para impresión de plastificantes, por ejemplo diésteres de ácido ftálico, como por ejemplo dibutilftalato o ésteres de ácido cítrico como por ejemplo acetiltributilcitrato.

Sin embargo, desde hace poco tiempo se repite que los diésteres de ácido ftálico generan preocupación desde el punto de vista de la salud. Por ello, por ejemplo en los documentos WO 99/32427, WO 03/29339, DE 200 21 356, DE-A 28 23 165 o DE-A 12 63 296, se ha propuesto el uso de ácidos ciclohexanopolicarboxílicos y derivados de ellos, como plastificantes para plásticos.

50 La antigua inscripción no publicada WO 03/29339 manifiesta el uso de diésteres de ácidos ciclohexanocarboxílicos con alcoholes C₂ a C₆ como co-solventes en tintas para impresión offset.

El documento EP 1 416 023 A1 manifiesta una tinta electrofotográfica líquida que contiene un soporte líquido, un aglutinante polimérico, un colorante y un material fluido. Como material fluido adecuado se mencionan de modo muy general ciclohexanocarboxilatos. No se especifican éstos en más detalle.

5 Sin embargo, hasta ahora no se conocía el uso de derivados de ácidos ciclohexanopolicarboxílicos como plastificantes en tintas para impresión, en particular tintas para impresión en empaques.

Fue objetivo de la invención proporcionar tintas mejoradas para impresión para empaques y reducir los costes de fabricación.

10 De acuerdo con ello, se encontraron tintas para impresión para empaques, que comprenden por lo menos un solvente o una mezcla de diferentes solventes, por lo menos un colorante, por lo menos un aglutinante polimérico así como uno o varios aditivos, en los que por lo menos uno de los aditivos es un derivado de ácido ciclohexanopolicarboxílico, elegido de entre el grupo consistente en

15 mono- y dialquilésteres de ácido ftálico, isoftálico y tereftálico de núcleo hidrogenado, mono-, di- y trialkilésteres de ácido trimelítico de núcleo hidrogenado, del ácido trimésico y el ácido hemimelítico y mono-, di-, tri- y tetraalkilésteres de ácido piromelítico de núcleo hidrogenado, en los que los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados y exhiben en cada caso 1 a 30 átomos de carbono y mezclas de dos o más de ellos,

- ésteres mixtos de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico con alcoholes C₁ a C₁₃;

- ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisopentilo, obtenibles mediante hidrogenación de di(isopentil)ftalato con el número de registro de Chemical Abstracts (a continuación número CAS) 84777-06-0;

20 ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisoheptilo, obtenibles mediante hidrogenación de di(isoheptil)ftalato con el número CAS 71888-89-6;

ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisononilo, obtenibles mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 68515-48-0;

ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisononilo, obtenibles mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 28553-12-0, a base de n-buteno;

25 ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisononilo, obtenibles mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 28553-12-0 a base de isobuteno;

un éster 1,2-di-C₉ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación de un di(nonil)ftalato con el número CAS 68515-46-8;

30 un ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisodecilo obtenible mediante hidrogenación de un di(isodecil)ftalato con el número CAS 68515-49-1;

un éster 1,2-di-C₇₋₁₁ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación del correspondiente éster de ácido ftálico con el número CAS 68515-42-4;

un éster 1,2- di-C₇₋₁₁ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación del di-C₇₋₁₁ ftalato con los siguientes números CAS

35 111 381-89-6,

111 381 90-9,

111 381 91-0,

68515-44-6,

68515-45-7 y

40 3648-20-7;

un éster 1,2-di-C₉₋₁₁ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación de un di-C₉₋₁₁-ftalato con el número CAS 98515-43-5;

un ciclohexanodicarboxilato de 1,2-diisodecilo, obtenible mediante hidrogenación de un diisodecilftalato, el cual consiste principalmente en di-(2-propilheptil)ftalato;

un éster 1,2-di-C₇₋₉ de ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación del correspondiente éster de ácido ftálico, el cual exhibe grupos alquiléster C₇₋₉ lineales o ramificados; los ftalatos utilizables de modo correspondiente por ejemplo como productos de partida, tienen los siguientes números CAS:

di-C_{7,9}-alquilftalato con el número CAS 111 381-89-6;

5 di-C₇-alquilftalato con el número CAS 68515-44-6;

di-C₉-alquilftalato con el número CAS 68515-45-7.

- productos de hidrogenación de ésteres mixtos de ácido ftálico con alcoholes C₁₀ y C₁₃;

10 - ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de alquilo, como por ejemplo ciclohexano-1,2-dicarboxilato de monometilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dimetilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de ditert.-butilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de monoglicol, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diglicol, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisooctilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-nonilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisononilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-ndecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisodécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-undécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisododécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octadécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisooctadécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-eicosilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de monociclohexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dicitlohexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisohexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-heptilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisoheptilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-propilheptilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisoundécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-dodécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-tridécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisotridécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-pentilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopentilo;

25 - los productos de hidrogenación de los ésteres de los ácidos bencenocarboxílicos obtenibles comercialmente con los nombres Jayflex DINP (número CAS 68515-48-0), Jayflex DIDP (número CAS 68515-49-1), Vestinol 9 (número CAS 28553-12-0), TOTM-I (número CAS 3319-31-1), Linplast 68-TM, Palatinol N (número CAS 28553-12-0), Jayflex DHP (número CAS 68515-50-4), Jayflex DIOP (número CAS 27554-26-3), Jayflex UDP (número CAS 68515-47-9), Jayflex DIUP (número CAS 85507-79-5), Jayflex DTDP (número CAS 68515-47-9), Jayflex L9P (número CAS 68515-45-7), Jayflex L911 P (número CAS 68515-43-5), Jayflex L11P (número CAS 3648-20-2), Witamol 110 (número CAS 90193-91-2), Witamol 118 (Di-n-C₈-C₁₀-alquilftalato), Unimoll BB (número CAS 85-68-7), Linplast 1012 BP (número CAS 90193-92-3), Linplast 13 XP (número CAS 27253-26-5), Linplast 610 P (número CAS 68515-51-5), Linplast 68 FP (número CAS 68648-93-1) y Linplast 812 HP (número CAS 70693-30-0), Palatinol AH (número CAS 117-81-7), Palatinol 711 (número CAS 68515-42-4), Palatinol 911 (número CAS 68515-43-5), Palatinol 11 (número CAS 3648-20-2), Palatinol Z (número CAS 26761-40-0) y Palatinol DIPP (número CAS 84777-06-0).

35 en los que la cantidad del derivado de ácido ciclohexanopolicarboxílico es 0,1 a 3 % en peso respecto a la suma de todos los componentes de la tinta para impresión.

Además, se encontraron lacas para impresión, que no contiene colorantes, las cuales comprenden por lo menos un solvente o una mezcla de diferentes solventes, por lo menos un aglutinante polimérico así como uno o varios aditivos, en los que por lo menos uno de los aditivos es un derivado de ácido ciclohexanopolicarboxílico, elegido de entre el grupo que consiste en

40 - ésteres mixtos de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico con alcoholes C₁ a C₁₃;

- ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisopentilo, obtenibles mediante hidrogenación de di(isopentil)ftalato con el número de registro de Chemical Abstracts (a continuación número CAS) 84777-06-0;

ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisoheptilo, obtenibles mediante hidrogenación de di(isoheptil)ftalato con el número CAS 71888-89-6;

45 ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisononilo, obtenibles mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 68515-48-0;

ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisononilo, obtenibles mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 28553-12-0, a base de n-buteno;

50 ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisononilo, obtenibles mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 28553-12-0 a base de isobuteno;

un éster 1,2-di-C₉ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación de un di(nonil)ftalato con el

- número CAS 68515-46-8;
- un ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisodécilo obtenible mediante hidrogenación de un di(isodécil)ftalato con el número CAS 68515-49-1;
- 5 un éster 1,2-di-C₇₋₁₁ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación del correspondiente éster de ácido ftálico con el número CAS 68515-42-4;
- un éster 1,2- di-C₇₋₁₁ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación del di-C₇₋₁₁ ftalato con los siguientes números CAS
- 111 381-89-6,
- 111 381 90-9,
- 10 111 381 91-0,
- 68515-44-6,
- 68515-45-7 y
- 3648-20-7;
- 15 un éster 1,2-di-C₉₋₁₁ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación de un di-C₉₋₁₁-ftalato con el número CAS 98515-43-5;
- un ciclohexanodicarboxilato de 1,2-diisodécilo, obtenible mediante hidrogenación de un diisodécilftalato, el cual consiste principalmente en di-(2-propilheptil)ftalato;
- un éster 1,2-di-C₇₋₉ de ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación del correspondiente éster de ácido ftálico, el cual exhibe grupos alquiléster C₇₋₉ lineales o ramificados; los ftalatos utilizables de modo correspondiente por ejemplo como productos de partida, tienen los siguientes números CAS:
- 20 di-C_{7,9}-alquilftalato con el número CAS 111 381-89-6;
- di-C₇-alquilftalato con el número CAS 68515-44-6;
- di-C₉-alquilftalato con el número CAS 68515-45-7.
- productos de hidrogenación de ésteres mixtos de ácido ftálico con alcoholes C₁₀ y C₁₃;
- 25 - ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de alquilo, como por ejemplo ciclohexano-1,2-dicarboxilato de monometilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dimetilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de ditert.-butilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de monoglicol, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diglicol, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisooctilo, ciclohexano-1,2-
- 30 dicarboxilato de di-2-etilhexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-nonilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisononilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-ndécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisodécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-undécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisododécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octadécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisooctadécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-eicosilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de monociclohexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diciticlohexilo, ciclohexano-1,2-
- 35 dicarboxilato de diisopropilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisohexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-heptilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisoheptilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-propilheptilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisoundécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-dodécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-tridécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisotridécilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-pentilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopentilo;
- 40 - los productos de hidrogenación de los ésteres de los ácidos bencenocarboxílicos obtenibles comercialmente con los nombres Jayflex DINP (número CAS 68515-48-0), Jayflex DIDP (número CAS 68515-49-1), Vestinol 9 (número CAS 28553-12-0), TOTM-I (número CAS 3319-31-1), Linplast 68-TM, Palatinol N (número CAS 28553-12-0), Jayflex DHP (número CAS 68515-50-4), Jayflex DIOP (número CAS 27554-26-3), Jayflex UDP (número CAS 68515-47-9), Jayflex DIUP (número CAS 85507-79-5), Jayflex DTDP (número CAS 68515-47-9), Jayflex L9P (número CAS
- 45 68515-45-7), Jayflex L911 P (número CAS 68515-43-5), Jayflex L11P (número CAS 3648-20-2), Witamol 110 (número CAS 90193-91-2), Witamol 118 (Di-n-C₈-C₁₀-alquilftalato), Unimoll BB (número CAS 85-68-7), Linplast 1012 BP (número CAS 90193-92-3), Linplast 13 XP (número CAS 27253-26-5), Linplast 610 P (número CAS 68515-51-5), Linplast 68 FP (número CAS 68648-93-1) y Linplast 812 HP (número CAS 70693-30-0), Palatinol AH (número

CAS 117-81-7), Palatinol 711 (número CAS 68515-42-4), Palatinol 911 (número CAS 68515-43-5), Palatinol 11 (número CAS 3648-20-2), Palatinol Z (número CAS 26761-40-0) y Palatinol DIPP (número CAS 84777-06-0).

y mezclas de dos o más de ellos

5 De modo sorprendente se encontró que mediante el uso de derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico en lugar de plastificantes convencionales, se obtienen tintas para impresión para empaques con propiedades mejoradas, que se fabrican además de manera claramente más económica. Por un lado, es menor la cantidad residual de solvente remanente en la tinta para impresión para empaques. Con ello se obtienen materiales de varias capas con estabilidad mejorada de unión entre las capas individuales. Además, se reduce el olor del compuesto. Esto es particularmente importante para empaques de alimentos. Por otro lado, con aproximadamente el 50% de la cantidad de plastificantes convencionales, se logra el mismo efecto con respecto a la flexibilidad, la capacidad de impresión y la sobreimpresión de la tinta de impresión para empaques. Las tintas para empaques de este tipo pueden, por lo tanto, producirse significativamente más baratas. A pesar de la reducción en la cantidad de plastificante, ninguna de las otras propiedades de aplicación importantes de la tinta para impresión para empaques, tales como, por ejemplo, la adhesión, el brillo, la abrasión y la estabilidad de la viscosidad, se deterioran particularmente ventajosamente.

10 Sorprendentemente, se descubrió que al usar derivados del ácido ciclohexano policarboxílico en lugar de plastificantes convencionales, se obtienen tintas para impresión de empaques con propiedades mejoradas que también se pueden producir de manera mucho más económica. En primer lugar, se reduce el contenido residual de solvente que queda en la tinta para impresión para empaques. De este modo, se pueden obtener materiales multicapa con resistencia de unión mejorada entre las capas individuales. Además, se reduce el olor del compuesto. Esto es particularmente importante para el empaque de alimentos. Por otro lado, ya con aproximadamente 50% de la cantidad de plastificante convencional se alcanza el mismo efecto desde el punto de vista de flexibilidad, capacidad de impresión y capacidad de sobreimpresión de la tinta para impresión para empaques. Con ello, se fabrican tales tintas para impresión para empaques de modo claramente más barato. De modo particularmente ventajoso, a pesar de la reducción de cantidad de plastificante, no se deteriora ninguna de las otras propiedades importantes de aplicación de la tinta para impresión de empaques, como por ejemplo adherencia, brillo, abrasión, estabilidad de la viscosidad.

Sobre la invención, se detalla lo siguiente:

De acuerdo con la invención son tintas para impresión para empaques.

30 El concepto "tintas para impresión para empaques" se explica por sí mismo y es limitante al mismo tiempo. En tintas para impresión para empaque se trata de tintas para impresión líquidas diluidas, de secado rápido, en particular para la impresión por huecograbado y/o flexografía así como dado el caso también para la serigrafía, que se usan para la impresión de láminas plásticas de todo tipo, materiales compuestos, papel, cartón o láminas metálicas. De acuerdo con ello, contienen solventes con punto de ebullición relativamente bajo. Por regla general, el punto de ebullición de los solventes usados no supera los 140°C. Las tintas para serigrafía son formuladas de manera similar a las tintas para flexografía o huecograbado, se ajustan solamente para que sean algo más viscosas y exhiben comúnmente solventes con puntos de ebullición ligeramente superiores. Las tintas para impresión para empaques o lacas para impresión de acuerdo con la invención pueden ser también tintas para impresión para empaques curables por radiación.

40 El tipo de solvente o de mezclas de solventes se ajusta al respectivo propósito de aplicación de la tinta para impresión para empaques o la laca para impresión. El experto encuentra entre los solventes en principio posibles, una adecuada elección. Ejemplos de solventes o bien componentes de mezclas de solventes comprenden hidrocarburos como tolueno o xileno, aceites minerales o aceites vegetales de alto punto de ebullición, como por ejemplo aceite de soja. Además son adecuados alcoholes como por ejemplo metanol, 1-propanol, 2-propanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, alcoholes sustituidos como por ejemplo etoxipropanol, ésteres como por ejemplo etilacetato, isopropilacetato, n-propil o n-butilacetato. Evidentemente pueden usarse también mezclas de diferentes solventes. Como solventes, son adecuadas también mezclas acuosas de solvente. Dependiendo del tipo de tinta para impresión para empaques de la laca para impresión, se usa comúnmente 10 a 80 % en peso de solvente respecto a la suma de todos los componentes.

50 Los solventes preferidos para tintas para impresión para empaques comprenden en particular solventes de bajo punto de ebullición como etanol, 1-propanol o 2-propanol, alcoholes sustituidos como por ejemplo etoxipropanol o ésteres como por ejemplo etilacetato.

55 Las tintas para impresión para empaques curables por radiación no contienen como solvente para el ajuste de la viscosidad, en general los mencionados anteriormente, sino diluyentes de reactivos. Los ejemplos comprenden butilacrilato, (2-etilhexil) acrilato, así como en particular acrilatos polifuncionales como 1,4-butanodioldi(met)acrilato,

1,6-hexanodioldi(met)acrilato o trimetilolpropanotri(met)acrilato.

Como colorantes para las tintas para impresión para empaques pueden usarse colorantes comunes, en particular pigmentos comunes. Son ejemplos pigmentos inorgánicos, como por ejemplo pigmentos de dióxido de titanio o pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de interferencia, hollín, metal en polvo, en particular aluminio, latón o polvo de cobre, así como pigmentos orgánicos como pigmentos azo, de ftalocianina o de isoindolina. Evidentemente pueden usarse también mezclas de diferentes colorantes o tintes. Pueden usarse también colorantes orgánicos solubles. La cantidad de colorantes es comúnmente de 5 - 25 % en peso respecto a la suma de todos los componentes de la tinta para impresión para empaques. Por naturaleza, las lacas para impresión no contienen colorantes.

Como aglutinantes para las tintas para impresión para empaques y lacas para impresión de acuerdo con la invención pueden usarse en principio los aglutinantes corrientes para las tintas para impresión para empaques. Ejemplos de aglutinantes adecuados comprenden poliéster, poliamida, copolimerizado de PVC, resinas de cetonas alifáticas y aromáticas, resinas de melanina-urea, resinas de melamina-formaldehído, maleinatos, derivados de colofonia, caseína o bien derivados de caseína, etilcelulosa, nitrocelulosa o poliuretanos aromáticos o bien alifáticos. Pueden también usarse polímeros o copolímeros de vinilacetato, vinilalcohol, acrilatos, metacrilatos, vinilpirrolidona o vinilacetales. De manera particularmente ventajosa pueden usarse polímeros hiperramificados que exhiben grupos funcionales, por ejemplo poliuretanos, poliureas o poliamidas hiperramificadas, como se manifiestan en los documentos WO 02/36695 y WO 02/36697. Evidentemente pueden usarse también mezclas de diferentes aglutinantes poliméricos, a condición de que los aglutinantes elegidos no exhiban en combinación mutua propiedades indeseadas. La cantidad de todos los aglutinantes es comúnmente de 5 - 20 % en peso respecto a la suma de todos los componentes de la tinta para impresión para empaques.

Los aglutinantes particularmente preferidos para tintas para impresión para empaques comprenden por ejemplo nitrocelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa así como poliuretanos alifáticos y aromáticos y poliureas, en particular poliuretanos y poliureas ramificados así como mezclas de ellos.

De modo particular han probado su capacidad para tintas para impresión para empaques, en particular para la impresión de láminas de plástico y láminas metálicas, combinaciones de por lo menos dos aglutinantes diferentes. Son de mencionar en particular combinaciones de nitrocelulosa y aglutinantes secundarios, por ejemplo combinaciones de nitrocelulosa y poliuretanos y/o poliureas, de modo muy particularmente preferido poliureas y poliuretanos hiperramificados.

Son solventes adecuados para estos aglutinantes, en particular alcoholes y/o ésteres.

Las tintas para impresión para empaques curables por radiación comprenden aglutinantes, que comprenden grupos que pueden entrecruzarse, como por ejemplo grupos olefínicos, grupos viniléter o grupos epóxido.

Las tintas para impresión para empaques o bien lacas impresión de acuerdo con la invención comprenden además una o varias sustancias auxiliares o bien aditivos. Son ejemplos de aditivos y sustancias auxiliares los materiales de relleno como carbonato de calcio, oxihidrato de aluminio o silicato de aluminio o bien magnesio. Las ceras aumentan la resistencia a la abrasión y sirven para aumentar la fluidez. Son ejemplos en particular las ceras de polietileno, ceras oxidadas de polietileno, ceras de petróleo o ceras de ceresina. Pueden usarse además grasas para aumentar la lisura de la superficie. Los plastificantes sirven para elevar la estabilidad de la película seca. Para las tintas para impresión para empaques curables por radiación se usa como aditivo además por lo menos un fotoiniciador o un sistema de fotoiniciador. Para la dispersión de los pigmentos pueden usarse agentes auxiliares de dispersión. Comúnmente, la cantidad total de todos los aditivos y sustancias auxiliares no supera 20 % en peso respecto a la suma de todos los componentes y es preferiblemente de 0,1 - 10 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5-5 % en peso.

De acuerdo con la invención, por lo menos uno de los agentes auxiliares es por lo menos un derivado de ácido ciclohexanopolicarboxílico, elegido de entre el grupo consistente en

- ésteres mixtos de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico con alcoholes C₁ a C₁₃;

- ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisopentilo, obtenibles mediante hidrogenación de di(isopentil)ftalato con el número de registro de Chemical Abstracts (a continuación número CAS) 84777-06-0;

ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisoheptilo, obtenibles mediante hidrogenación de di(isoheptil)ftalato con el número CAS 71888-89-6;

ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisononilo, obtenibles mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 68515-48-0;

- ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisononilo, obtenibles mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 28553-12-0, a base de n-buteno;
- ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisononilo, obtenibles mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 28553-12-0 a base de isobuteno;
- 5 un éster 1,2-di-C₉ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación de un di(nonil)ftalato con el número CAS 68515-46-8;
- un ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisodecilo obtenible mediante hidrogenación de un di(isodecil)ftalato con el número CAS 68515-49-1;
- 10 un éster 1,2-di-C₇₋₁₁ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación del correspondiente éster de ácido ftálico con el número CAS 68515-42-4;
- un éster 1,2- di-C₇₋₁₁ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación del di-C₇₋₁₁ ftalato con los siguientes números CAS
- 111 381-89-6,
111 381 90-9,
15 111 381 91-0,
68515-44-6,
68515-45-7 y
3648-20-7;
- 20 un éster 1,2-di-C₉₋₁₁ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación de un di-C₉₋₁₁-ftalato con el número CAS 98515-43-5;
- un ciclohexanodicarboxilato de 1,2-diisodecilo, obtenible mediante hidrogenación de un diisodecilftalato, el cual consiste principalmente en di-(2-propilheptil)ftalato;
- un éster 1,2-di-C₇₋₉ de ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación del correspondiente éster de ácido ftálico, el cual exhibe grupos alquiléster C₇₋₉ lineales o ramificados; los ftalatos utilizables de modo correspondiente por ejemplo como productos de partida, tienen los siguientes números CAS:
- 25 di-C_{7,9}-alquilftalato con el número CAS 111 381-89-6;
- di-C₇-alquilftalato con el número CAS 68515-44-6;
- di-C₉-alquilftalato con el número CAS 68515-45-7.
- productos de hidrogenación de ésteres mixtos de ácido ftálico con alcoholes C₁₀ y C₁₃;
- 30 - ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de alquilo, como por ejemplo ciclohexano-1,2-dicarboxilato de monometilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dimetilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de ditert.-butilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de monoglicol, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diglicol, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisooctilo, ciclohexano-1,2-
- 35 dicarboxilato de di-2-etilhexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-nonilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisononilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-ndecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisodecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-undecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisododecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octadecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisooctadecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-eicosilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de monociclohexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diciclohexilo, ciclohexano-1,2-
- 40 dicarboxilato de diisopropilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisohexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-heptilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisoheptilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-propilheptilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisoundecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-dodecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-tridecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisotridecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-pentilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopentilo;
- 45 - los productos de hidrogenación de los ésteres de los ácidos bencenocarboxílicos obtenibles comercialmente con los nombres Jayflex DINP (número CAS 68515-48-0), Jayflex DIDP (número CAS 68515-49-1), Vestinol 9 (número CAS 28553-12-0), TOTM-I (número CAS 3319-31-1), Linplast 68-TM, Palatinal N (número CAS 28553-12-0), Jayflex

- 5 DHP (número CAS 68515-50-4), Jayflex DIOP (número CAS 27554-26-3), Jayflex UDP (número CAS 68515-47-9), Jayflex DIUP (número CAS 85507-79-5), Jayflex DTDP (número CAS 68515-47-9), Jayflex L9P (número CAS 68515-45-7), Jayflex L911 P (número CAS 68515-43-5), Jayflex L11P (número CAS 3648-20-2), Witamol 110 (número CAS 90193-91-2), Witamol 118 (Di-n-C₈-C₁₀-alquilftalato), Unimoll BB (número CAS 85-68-7), Linplast 1012 BP (número CAS 90193-92-3), Linplast 13 XP (número CAS 27253-26-5), Linplast 610 P (número CAS 68515-51-5), Linplast 68 FP (número CAS 68648-93-1) y Linplast 812 HP (número CAS 70693-30-0), Palatinol AH (número CAS 117-81-7), Palatinol 711 (número CAS 68515-42-4), Palatinol 911 (número CAS 68515-43-5), Palatinol 11 (número CAS 3648-20-2), Palatinol Z (número CAS 26761-40-0) y Palatinol DIPP (número CAS 84777-06-0).
- 10 y mezclas de dos o más de ellos, en los que la fracción de derivados de ácidos ciclohexanopolicarboxílicos es 0,1 a 3 % en peso, respecto a la suma de todos los componentes de la tinta para impresión para empaques.
- Esta sustancia auxiliar es usada preferiblemente como plastificante, pero dan como resultado también todavía otros efectos ventajosos, como por ejemplo una reducción del contenido residual de solvente. Evidentemente puede ser usado también por los expertos, para alcanzar otros efectos.
- 15 En el sentido de la presente invención son adecuados además también los ésteres del ácido ciclohexano 1,2-dicarboxílico manifestados en el documento WO 99/32427, listados a continuación una vez más:
- ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di(isopentil)o, obtenible mediante hidrogenación de di(isopentil)ftalato con el número de registro del Chemical Abstracts (a continuación número CAS) 84777-06-0;
- ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di(isoheptil)o, obtenible mediante hidrogenación de di(isoheptil)ftalato con el número CAS 71888-89-6;
- 20 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di(isononil)o, obtenible mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 68515-48-0;
- ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di(isononil)o, obtenible mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 28553-12-0, a base de n-buteno;
- 25 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di(isononil)o, obtenible mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 28553-12-0 a base de isobuteno;
- un 1,2-di-C₉-éster del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación de un di(nonil)ftalato con el número CAS 68515-46-8;
- un ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di(isodecil)o obtenible mediante hidrogenación de un di(isodecil)ftalato con el número CAS 68515-49-1;
- 30 un 1,2-di-C₇₋₁₁-éster del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación del correspondiente éster de ácido ftálico con el número CAS 68515-42-4;
- un 1,2- di-C₇₋₁₁-éster del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación del di-C₇₋₁₁-ftalato con los siguientes números CAS.
- 111 381-89-6,
- 35 111 381 90-9,
- 111 381 91-0,
- 68515-44-6,
- 68515-45-7 y
- 3648-20-7;
- 40 un 1,2-di-C₉₋₁₁-éster del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación de un di-C₉₋₁₁-ftalato con el número CAS 98515-43-5;
- un 1,2-di(isodecil)ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación de un di(isodecil)ftalato, que consiste principalmente en di-(2-propilheptil)ftalato;
- 45 un 1,2-di-C₇₋₉-ciclohexanodicarboxilato, obtenible mediante hidrogenación del correspondiente éster de ácido ftálico el cual exhibe grupos alquilo éster C₇₋₉ ramificados o lineales; los ftalatos utilizables correspondientes por ejemplo como productos de partida tienen los siguientes números CAS:

di-C_{7,9}-alquilftalato con el número CAS 111 381-89-6;

di-C₇-alquilftalato con el número CAS 68515-44-6; y

di-C_{7,9}-alquilftalato con el número CAS 68515-45-7.

- 5 El contenido del documento WO 99/32427, el cual se refiere ahora a los compuestos listados y la preparación de bencenopolicarboxilatos mediante el uso de catalizadores especiales que exhiben macroporos, se incluye mediante referencia en el presente documento.

10 Son utilizables de acuerdo con la invención también productos de hidrogenación de ésteres mixtos de ácido ftálico con alcoholes C₁₀ y C₁₃, como se describen en el documento DE-A 10032580.7. además se estiman como adecuados en el sentido de la presente invención también el producto de hidrogenación de los bencenocarboxilatos obtenibles comercialmente con los nombres Jayflex DINP (número CAS 68515-48-0), Jayflex DIDP (número CAS 68515-49-1), Palatinol 9-P, Vestinol 9 (número CAS 28553-12-0), TOTM-I (número CAS 3319-31-1), Linplast 68-TM, Palatinol N (número CAS 28553-12-0), Jayflex DHP (número CAS 68515-50-4), Jayflex DIOP (número CAS 27554-26-3), Jayflex UDP (número CAS 68515-47-9), Jayflex DIUP (número CAS 85507-79-5), Jayflex DTDP (número CAS 68515-47-9), Jayflex L9P (número CAS 68515-45-7), Jayflex L911 P (número CAS 15 68515-43-5), Jayflex L11P (número CAS 3648-20-2), Witamol 110 (número CAS 90193-91-2), Witamol 118 (di-n-C₈-C₁₀-alquilftalato), Unimoll BB (número CAS 85-68-7), Linplast 1012 BP (número CAS 90193-92-3), Linplast 13 XP (número CAS 27253-26-5), Linplast 610 P (número CAS 68515-51-5), Linplast 68 FP (número CAS 68648-93-1) y Linplast 812 HP (número CAS 70693-30-0), Palatinol AH (número CAS 117-81-7), Palatinol 711 (número CAS 68515-42-4), Palatinol 911 (número CAS 68515-43-5), Palatinol 11 (número CAS 3648-20-2), Palatinol Z (número CAS 26761-40-0) y Palatinol DIPP (número CAS 84777-06-0).

Las tintas para impresión para empaques particularmente preferidas contienen diésteres del ácido 1,2 diciclohexano carboxílico. Como grupos éster pueden preferirse grupos alquilo de cadena recta o ramificada con 8 a 13 átomos de C. Por ejemplo pueden ser diisononil-ciclohexano-1,2-dicarboxilato, el cual es obtenible comercialmente también bajo el nombre Hexamol® DINCH (compañía BASF AG).

- 25 La cantidad de derivados usados de ácido ciclohexanocarboxílico es en general 0,1 a 3 % en peso respecto a la suma de todos los componentes de las tintas para impresión para empaques. Preferiblemente la cantidad es 0,5-2,5 % en peso y de modo particular preferiblemente 1-2 % en peso.

Para el mismo efecto plastificante como para plastificantes convencionales se reduce de manera significativa el contenido de solvente residual en la capa impresa, y se alcanzan mejores propiedades de impresión.

- 30 La preparación de las tintas para impresión para empaques o bien lacas para impresión de acuerdo con la invención puede ocurrir de manera y forma conocida en principio, mediante mezcla o bien dispersión intensa de los componentes en aparatos corrientes como por ejemplo equipos de disolución, molino de bolas con agitador o un molino de tres rodillos. De manera ventajosa se fabrica primero una dispersión concentrada de pigmento (también denominada preparación de pigmento) con una parte de los componentes, la cual es procesada de nuevo posteriormente con otros componentes y otros solventes hasta dar la tinta para impresión lista.

Las tintas para impresión para empaques de acuerdo con la invención pueden ser usadas para la impresión de sustratos de todo tipo. Ellas pueden ser usadas en particular para la impresión de láminas plásticas y metálicas. Además pueden usarse para la fabricación de materiales de varias capas para empaques.

- 40 Las lacas para impresión de acuerdo con la invención pueden ser usadas en particular como capa base de láminas plásticas o metálicas, como capa protectora o como capa de reparación. Además, pueden ser usadas para la fabricación de materiales de varias capas para empaques.

45 Las láminas plásticas pueden ser en particular láminas de poliolefina como láminas de polietileno, polipropileno o poli(4-metil-1-penteno) o poliestireno. Las láminas de polietileno pueden ser láminas de HDPE, LDPE o LLDPE. Pueden ser también copolímeros como por ejemplo láminas de copolímero de etileno-vinilacetato, copolímero de etileno-ácido acrílico o copolímero de estireno/butadieno. Además, pueden usarse láminas de PVC o policarbonatos o láminas de materiales polares, por ejemplo láminas de celofán, láminas de poliéster, como por ejemplo láminas de polietilentereftalato, polibutilentereftalato o polietilennaftalato o poliamida, como por ejemplo láminas de PA 6, PA 12, PA 6/66, PA 6/12 o PA 11.

- 50 Los ejemplos de láminas metálicas comprenden en particular láminas de aluminio, pero pueden ser también por ejemplo láminas de estaño, láminas de cobre o láminas de oro.

Los materiales de varias capas para la fabricación de empaques, en particular empaques para alimentos, comprenden por lo menos dos láminas. Al respecto, pueden ser en particular las mencionadas al principio. Ellas

pueden ser unidas mutuamente por ejemplo mediante laminación o con ayuda de adhesivos de bloqueo adecuados. Los materiales compuestos pueden comprender también aun otras capas funcionales, por ejemplo capas para bloquear el olor o bloquear el vapor de agua. En los documentos EP-A 695 329, EP-A 707 956, EP 802 045, EP-A 1 008 442, EP-A 1 162 060, WO 03/93001 o WO 03/93002 se mencionan por ejemplo más detalles sobre la construcción de tales materiales de varias capas, a los cuales se remite de manera expresa en este pasaje. Las tintas para impresión para empaques de acuerdo con la invención pueden ser usadas para impresión de materiales de varias capas. Al respecto, las tintas para impresión para empaques pueden ser aplicadas sobre la superficie del material de varias capas, pero pueden encontrarse también entre dos láminas. Por ejemplo las lacas para impresión pueden ser usadas para capa base de láminas individuales del material o también como recubrimiento protector.

Los siguientes ensayos deberían ilustrar la invención en más detalle:

A) Fabricación de las tintas para impresión

Las tintas para impresión fueron obtenidas según la siguiente receta estándar (partes en peso) mediante mezcla o bien dispersión intensa de todos los componentes:

- 70,0 Preparación de pigmento (sistema de impresión BASF)
- 8,0 Nitro celulosa (Wolff)
- 6,0 Coaglutinante de poliuretano (sistema de impresión BASF, solución al 75% en etanol)
- 1,0 Oleamida (Croda)
- 0,5 Ceras PE (BASF AG)

Plastificante (tipo y cantidad según la tabla 1)

Etilacetato como solvente (completar hasta 100 partes en peso)

Para los ejemplos y ejemplos de comparación se usaron los siguientes plastificantes:

Tabla 1: Plastificante usado, * fabricado mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 28553-12-0

Nr.	Plastificante	Cantidad
Ejemplo 1	Di-isononil-ciclohexano-1,2-dicarboxilato* (Hexamoll® DINCH, BASF AG)	1 % en peso
Ejemplo 2	Di-isononil-ciclohexano-1,2-dicarboxilato	2 % en peso
Ejemplo 3	Di-isononil-ciclohexano-1,2-dicarboxilato	3 % en peso
Ejemplo 4	Diisobutil-ciclohexano-1,2-dicarboxilato	1 % en peso
Nr.	Plastificante	Cantidad
Ejemplo 5	Diisobutil-ciclohexano-1,2-dicarboxilato	2 % en peso
Ejemplo 6	Diisobutil-ciclohexano-1,2-dicarboxilato	3 % en peso
Ejemplo de comparación 1	sin plastificante	-
Ejemplo de comparación 2	Acetiltributilcitrato	1 % en peso
Ejemplo de comparación 3	Acetiltributilcitrato	2 % en peso

B) pruebas con las tintas para impresión de acuerdo con la invención

Con las tintas para impresión obtenidas en cada caso se imprimió con una máquina corriente de huecograbado un patrón de prueba sobre la lámina de polietileno. El patrón de muestra exhibía diferentes imágenes, escritos, fondos así como cuadrícula de 5 a 95 %. La viscosidad de la tinta para impresión así como la adherencia, resistencia a los arañazos, estabilidad frente al agua y brillo de la película impresa, fueron comparables. Existieron sin embargo claras diferencias en la calidad de la impresión así como en el contenido residual de solvente de la película impresa.

En la tabla 2 se compila la valoración de la impresión de prueba. En la tabla 3 se compilan los contenidos residuales de solvente.

Tabla 2: resultados de la impresión de prueba

Nr.	Comentario
Ejemplo 1	Impresión uniforme
Ejemplo 2	Impresión uniforme
Ejemplo 3	Impresión uniforme
Ejemplo 4	Impresión uniforme
Ejemplo 5	Impresión uniforme
Ejemplo 6	Impresión uniforme
Ejemplo de comparación 1	Flexibilidad de la capa impresa no suficiente. La cuadrícula de 5% fue impresa sólo de manera no homogénea y exhibía tiras. No se imprimieron todos los puntos de la
Ejemplo de comparación 2	Flexibilidad de la capa impresa algo mejor que en ejemplo de comparación 1, pero no suficiente. La cuadrícula de 5% fue impresa sólo de manera no homogénea y exhibía tiras. No se imprimieron todos los puntos de la cuadrícula.
Ejemplo de comparación 3	Impresión uniforme

5 Tabla 3: contenido residual de solvente de la película impresa

Nr.	Plastificante	Cantidad	Solvente residual [mg/m ²]
Ejemplo 1	Di-isononil-ciclohexano-1,2-dicarboxilato	1 % en peso	31,2
Ejemplo 2	Di-isononil-ciclohexano-1,2-dicarboxilato	2 % en peso	22,1
Ejemplo 3	Di-isononil-ciclohexano-1,2-dicarboxilato	3 % en peso	17,7
Ejemplo 4	Diisobutil-ciclohexano-1,2-dicarboxilato	1 % en peso	30,8
Ejemplo 5	Diisobutil-ciclohexano-1,2-dicarboxilato	2 % en peso	20,4
Ejemplo 6	Diisobutil-ciclohexano-1,2-dicarboxilato	3 % en peso	21
Ejemplo de comparación 1	sin Plastificante	-	41
Nr.	Plastificante	Cantidad	Solvente residual [mg/m ²]
Ejemplo de comparación 2	Acetiltributilcitrato	1 % en peso	33
Ejemplo de comparación 3	Acetiltributilcitrato	2 % en peso	25,5

10 Los ejemplos y ejemplos de comparación muestran que en el uso de acuerdo con la invención de derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico como plastificante, en comparación con plastificantes convencionales, ya es suficiente la mitad de la cantidad para obtener un buen cuadro de impresión. Las cantidades residuales de solvente fueron, para la misma cantidad de plastificante, inferiores comparadas con el uso de plastificante convencional.

En otra serie de ensayos se determinó la flexibilidad de la película de laca de nitrocelulosa:

Relación nitrocelulosa / plastificante: 1 / 0,8

15 Aquí en las formulaciones descritas en la tabla se usaron las lacas de diferentes plastificantes, y se aplicaron películas de laca sobre una chapa. Se determinó la adhesividad del péndulo de la película obtenida por medio de una prueba de amortiguación de péndulo, y se realizó una prueba de flexión alrededor de un mandril. En la tabla 4

se compilan los resultados.

Prueba de amortiguación del péndulo

- 5 Se determinó la prueba de amortiguación del péndulo siguiendo a EN ISO 1522 (entrega de septiembre de 2000) con péndulo de König. En la prueba de amortiguación del péndulo se coloca un péndulo sobre la superficie del recubrimiento y se le hace oscilar. Los valores de medición se indican en golpes de péndulo. Se indica el número de golpes de péndulo desde la elongación original de 6° hasta una elongación de 3°. Cuanto mayor es el número de golpes de péndulo, más dura es la película de laca.

Prueba de flexión alrededor de un mandril

Se realizó la prueba de flexión alrededor de un mandril siguiendo a ISO 1519 (DIN 53152).

- 10 En la prueba de flexión alrededor de un mandril, se curva dando forma redonda, con la laca que va a ser probada, chapa de acero recubierta con espesor máximo de 0,3 mm en un mandril cilíndrico de flexión con un diámetro definido de 2-32 mm. Como valor de medición se indica el diámetro más pequeño posible del cilindro, en el cual no ocurre aún un desgarramiento o separación de lámina de la capa de laca del soporte de acero. Cuanto menor es el diámetro del mandril de flexión, más flexible es la película de laca.

- 15 Tabla 4: resultados de la prueba de flexibilidad de las capas

Laca	Plastificante	Espesor de capa [µm]	Prueba de flexión alrededor de un mandril [mm]	Pendelklebrigkeit [Anzahl]
100 % Nitrocelulosa	80 % di-isononil-ciclohexano-1,2-dicarboxilato	160	4	75
100 % Nitrocelulosa	Sin plastificante	115	No posible, la película se rasga ya en el estado plano sobre la chapa	22 8
100 % Nitrocelulosa	80 % Dioctiladipato	175	6	60
100 % Nitrocelulosa	80 % Diisononilftalato	160	4	75
100 % Nitrocelulosa	80 % Acetiltributilcitrato	160	4	90
100 % Nitrocelulosa	80 % Poliuretano	140	32	11 5

Los resultados de la prueba de flexibilidad muestran que las películas obtenidas con los plastificantes de acuerdo con la invención entregan resultados, respecto a la flexibilidad y dureza, comparables con los de diisononilftalato. Los resultados son mejores que con acetiltributilcitrato, el cual fue sugerido como sustituto para ftalatos.

REIVINDICACIONES

1. Tinta para impresión para empaques, que comprende por lo menos un solvente o una mezcla de diferentes solventes, por lo menos un colorante, por lo menos un aglutinante polimérico así como uno o varios aditivos, **caracterizados porque** por lo menos uno de los aditivos es un derivado de ácido ciclohexanopolicarboxílico, elegido de entre el grupo consistente en
- 5 - ésteres mixtos de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico con alcoholes C₁ a C₁₃;
- ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisopentilo, obtenibles mediante hidrogenación de di(isopentil)ftalato con el número de registro de Chemical Abstracts (a continuación número CAS) 84777-06-0;
- 10 ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisoheptilo, obtenibles mediante hidrogenación de di(isoheptil)ftalato con el número CAS 71888-89-6;
- ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisononilo, obtenibles mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 68515-48-0;
- ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisononilo, obtenibles mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 28553-12-0, a base de n-buteno;
- 15 ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisononilo, obtenibles mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 28553-12-0 a base de isobuteno;
- un éster 1,2-di-C₉ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación de un di(nonil)ftalato con el número CAS 68515-46-8;
- 20 un ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisodecilo obtenible mediante hidrogenación de un di(isodecil)ftalato con el número CAS 68515-49-1;
- un éster 1,2-di-C₇₋₁₁ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación del correspondiente éster de ácido ftálico con el número CAS 68515-42-4;
- un éster 1,2- di-C₇₋₁₁ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación del di-C₇₋₁₁ ftalato con los siguientes números CAS
- 25 111 381-89-6,
111 381 90-9,
111 381 91-0,
68515-44-6,
68515-45-7 y
- 30 3648-20-7;
- un éster 1,2-di-C₉₋₁₁ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación de un di-C₉₋₁₁-ftalato con el número CAS 98515-43-5;
- un ciclohexanodicarboxilato de 1,2-diisodecilo, obtenible mediante hidrogenación de un diisodecilftalato, el cual consiste principalmente en di-(2-propilheptil)ftalato;
- 35 un éster 1,2-di-C₇₋₉ de ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación del correspondiente éster de ácido ftálico, el cual exhibe grupos alquiléster C₇₋₉ lineales o ramificados; los ftalatos utilizables de modo correspondiente por ejemplo como productos de partida, tienen los siguientes números CAS:
- di-C_{7,9}-alquilftalato con el número CAS 111 381-89-6;
- di-C₇-alquilftalato con el número CAS 68515-44-6;
- 40 di-C₉-alquilftalato con el número CAS 68515-45-7.
- productos de hidrogenación de ésteres mixtos de ácido ftálico con alcoholes C₁₀ y C₁₃;
- ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de alquilo, como por ejemplo ciclohexano-1,2-dicarboxilato de monometilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dimetilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de

- di-n-propilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de ditert.-butilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de monoglicol, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diglicol, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de din-octilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisooctilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-nonilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisononilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-ndecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisododecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-undecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisododecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octadecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisooctadecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-eicosilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de monociclohexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dicitlohexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisohexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-heptilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisoheptilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-propilheptilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisoundecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-dodecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-tridecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisotridecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-pentilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopentilo;
- los productos de hidrogenación de los ésteres de los ácidos bencenocarboxílicos obtenibles comercialmente con los nombres Jayflex DINP (número CAS 68515-48-0), Jayflex DIDP (número CAS 68515-49-1), Vestinol 9 (número CAS 28553-12-0), TOTM-I (número CAS 3319-31-1), Linplast 68-TM, Palatinol N (número CAS 28553-12-0), Jayflex DHP (número CAS 68515-50-4), Jayflex DIOP (número CAS 27554-26-3), Jayflex UDP (número CAS 68515-47-9), Jayflex DIUP (número CAS 85507-79-5), Jayflex DTDP (número CAS 68515-47-9), Jayflex L9P (número CAS 68515-45-7), Jayflex L911 P (número CAS 68515-43-5), Jayflex L11P (número CAS 3648-20-2), Witamol 110 (número CAS 90193-91-2), Witamol 118 (Di-n-C₈-C₁₀-alquilftalato), Unimoll BB (número CAS 85-68-7), Linplast 1012 BP (número CAS 90193-92-3), Linplast 13 XP (número CAS 27253-26-5), Linplast 610 P (número CAS 68515-51-5), Linplast 68 FP (número CAS 68648-93-1) y Linplast 812 HP (número CAS 70693-30-0), Palatinol AH (número CAS 117-81-7), Palatinol 711 (número CAS 68515-42-4), Palatinol 911 (número CAS 68515-43-5), Palatinol 11 (número CAS 3648-20-2), Palatinol Z (número CAS 26761-40-0) y Palatinol DIPP (número CAS 84777-06-0).
- y mezclas de dos o más de estos, donde la proporción del derivado de ácido ciclohexanopolicarboxílico es de 0.1 a 3% en peso, basado en la totalidad de todos los constituyentes de la tinta para impresión.
2. Tinta para impresión de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el por lo menos un derivado de ácido ciclohexanopolicarboxílico es elegido de entre ftalatos de núcleo hidrogenado, que se derivan de una mezcla de ésteres que contiene un éster mixto.
3. Laca para impresión que no contiene colorantes, que por lo menos comprende por lo menos un solvente o una mezcla de diferentes solventes, por lo menos un aglutinante polimérico así como uno o varios aditivos, **caracterizados porque** el por lo menos uno de los aditivos es un derivado de ácido ciclohexanopolicarboxílico, elegido de entre el grupo consistente en
- ésteres mixtos de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico con alcoholes C₁ a C₁₃;
 - ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisopentilo, obtenibles mediante hidrogenación de di(isopentil)ftalato con el número de registro de Chemical Abstracts (a continuación número CAS) 84777-06-0;
 - ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisoheptilo, obtenibles mediante hidrogenación de di(isoheptil)ftalato con el número CAS 71888-89-6;
 - ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisononilo, obtenibles mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 68515-48-0;
 - ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisononilo, obtenibles mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 28553-12-0, a base de n-buteno;
 - ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de diisononilo, obtenibles mediante hidrogenación de un di(isononil)ftalato con el número CAS 28553-12-0 a base de isobuteno;
 - un éster 1,2-di-C₉ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación de un di(nonil)ftalato con el número CAS 68515-46-8;
 - un ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisododecilo obtenible mediante hidrogenación de un di(isodecil)ftalato con el número CAS 68515-49-1;
 - un éster 1,2-di-C₇₋₁₁ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación del correspondiente éster de ácido ftálico con el número CAS 68515-42-4;
 - un éster 1,2- di-C₇₋₁₁ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación del di-C₇₋₁₁ ftalato con los

siguientes números CAS

111 381-89-6,

111 381 90-9,

111 381 91-0,

5 68515-44-6,

68515-45-7 y

3648-20-7;

un éster 1,2-di-C₉₋₁₁ del ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación de un di-C₉₋₁₁-ftalato con el número CAS 98515-43-5;

10 un ciclohexanodicarboxilato de 1,2-diisododecilo, obtenible mediante hidrogenación de un diisodecilftalato, el cual consiste principalmente en di-(2-propilheptil)ftalato;

un éster 1,2-di-C₇₋₉ de ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante hidrogenación del correspondiente éster de ácido ftálico, el cual exhibe grupos alquiléster C₇₋₉ lineales o ramificados; los ftalatos utilizables de modo correspondiente por ejemplo como productos de partida, tienen los siguientes números CAS:

15 di-C_{7,9}-alquilftalato con el número CAS 111 381-89-6;

di-C₇-alquilftalato con el número CAS 68515-44-6; y

di-C₉-alquilftalato con el número CAS 68515-45-7.

- productos de hidrogenación de ésteres mixtos de ácido ftálico con alcoholes C₁₀ y C₁₃;

20 - ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de alquilo, como por ejemplo ciclohexano-1,2-dicarboxilato de monometilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dimetilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de ditert.-butilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de monoglicol, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diglicol, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisooctilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-nonilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisononilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-ndecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisododecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-undecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisododecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octadecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisooctadecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-eicosilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de monociclohexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dicitlohexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisohexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-heptilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisoheptilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-propilheptilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisoundecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-dodecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-tridecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisotridecilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-pentilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopentilo;

35 - los productos de hidrogenación de los ésteres de los ácidos bencenocarboxílicos obtenibles comercialmente con los nombres Jayflex DINP (número CAS 68515-48-0), Jayflex DIDP (número CAS 68515-49-1), Vestinol 9 (número CAS 28553-12-0), TOTM-I (número CAS 3319-31-1), Linplast 68-TM, Palatinal N (número CAS 28553-12-0), Jayflex DHP (número CAS 68515-50-4), Jayflex DIOP (número CAS 27554-26-3), Jayflex UDP (número CAS 68515-47-9), Jayflex DIUP (número CAS 85507-79-5), Jayflex DTDP (número CAS 68515-47-9), Jayflex L9P (número CAS 68515-45-7), Jayflex L911 P (número CAS 68515-43-5), Jayflex L11P (número CAS 3648-20-2), Witamol 110 (número CAS 90193-91-2), Witamol 118 (Di-n-C₈-C₁₀-alquilftalato), Unimoll BB (número CAS 85-68-7), Linplast 1012 BP (número CAS 90193-92-3), Linplast 13 XP (número CAS 27253-26-5), Linplast 610 P (número CAS 68515-51-5), Linplast 68 FP (número CAS 68648-93-1) y Linplast 812 HP (número CAS 70693-30-0), Palatinal AH (número CAS 117-81-7), Palatinal 711 (número CAS 68515-42-4), Palatinal 911 (número CAS 68515-43-5), Palatinal 11 (número CAS 3648-20-2), Palatinal Z (número CAS 26761-40-0) y Palatinal DIPP (número CAS 84777-06-0),

45 y mezclas de dos o más de ellos.

4. Laca para impresión de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada porque** el por lo menos un derivado de ácido ciclohexanopolicarboxílico es elegido de entre ftalatos de núcleo hidrogenado, que se deriva de una mezcla de ésteres que contienen un éster mixto.

5. Uso de la tinta para impresión para empaques de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 para la impresión de láminas plásticas o metálicas.
6. Uso de la tinta para impresión para empaques de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 para producir materiales de varias capas para empaques.
- 5 7. Uso de una laca para impresión de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4 para la fabricación de materiales de varias capas para empaques.
8. Uso de acuerdo con la reivindicación 7 como capa base de láminas plásticas o metálicas, como capa protectora o como capa de restitución.