

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 906 837**

51 Int. Cl.:

C09D 11/08 (2006.01)
C09D 11/10 (2014.01)
C09D 11/14 (2006.01)
C09D 103/02 (2006.01)
C09D 103/04 (2006.01)
C09D 103/06 (2006.01)
C08B 31/04 (2006.01)
C09D 11/101 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2009** **E 19195180 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.01.2022** **EP 3611232**

54 Título: **Composiciones de revestimiento y de tinta de impresión que contienen derivados de almidón y almidón modificado**

30 Prioridad:

18.11.2008 US 115659 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.04.2022

73 Titular/es:

SUN CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
35 Waterview Boulevard
Parsippany, NJ 07054-1285, US

72 Inventor/es:

TROUTMAN, MALISA;
BIENKOWSKI, IRENA;
HARRIS, NICOLE y
TRUNCELLITO-SIMONI, JEANNETTE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 906 837 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

Composiciones de revestimiento y de tinta de impresión que contienen derivados de almidón y almidón modificado

Antecedentes

Literatura de patentes de la técnica anterior

- 5 • El documento EP1529820 proporciona el uso de hidratos de carbono que portan grupos aldehído y/o carboxilo, como aglutinantes, espesantes y modificadores de la reología, por ejemplo, en revestimientos (como imprimaciones, pinturas, lacas y barnices), tintas y adhesivos. Los hidratos de carbono oxidados son especialmente polímeros de tipo almidón que tienen grados relativamente elevados de sustitución para grupos carboxilo y, adicionalmente, contienen grupos aldehído. El peso molecular de estos hidratos de carbono carboxilados es de al menos 100.000 D
- 10 • El documento US4061611 se refiere a composiciones acuosas, por ejemplo, composiciones de revestimiento tales como pinturas de látex y al procedimiento para preparar dispersiones de pigmentos y resinas polímeras en medios acuosos con un agente dispersante. El agente dispersante consiste en ésteres mixtos de almidón caracterizados por tener grupos de ácidos carboxílicos colgantes y un grado medio de sustitución que varía en el intervalo de 0,5 a 3,0, en el que al menos aproximadamente un 10 por ciento en moles de los grupos carboxilo colgantes están neutralizados. Estos ésteres mixtos de almidón o dispersantes son derivados de moléculas de almidón hidrolizado de bajo peso molecular que tienen una pluralidad de unidades de glucosa anhidra y una combinación de agentes de acilación que consisten en al menos un anhídrido de un ácido policarboxílico y al menos un anhídrido de un ácido monocarboxílico y/o el haluro de acilo de dicho ácido monocarboxílico.
- 15 • Análogamente, el documento US4061610 se refiere a composiciones acuosas, por ejemplo, revestimientos tales como pinturas de látex y al procedimiento para preparar dispersiones acuosas de un pigmento y una resina polímera en un medio acuoso con un agente dispersante que consiste en semi-ésteres de almidón caracterizados por tener grupos carboxilo colgantes y un grado medio de sustitución que varía en el intervalo de 0,25 a 3,0, en que al menos un 10 por ciento en moles de dichos grupos de ácidos carboxilos colgantes están neutralizados. Estos semi-ésteres de almidón o dispersantes son derivados de moléculas de almidón hidrolizado de bajo peso molecular que tienen una pluralidad de unidades de glucosa anhidra y agentes de acilación que consisten en al menos un anhídrido cíclico de ácidos policarboxílicos. En estas composiciones, el material basado en almidón tiene grupos carboxílicos colgantes y funciona como un dispersante de pigmento. Por el contrario, los almidones usados en esta invención pueden funcionar como aglutinantes y no es necesario que contengan grupos carboxílicos colgantes o que sean sintetizados en forma de éster mixtos o semi-ésteres. No se expone uso de estos ésteres en tintas de impresión. Las composiciones de esta invención son adecuadas para tintas de impresión flexográficas, huecograbado o en offset, contrariamente a las pinturas de látex.
- 20 • El documento JP2004223786 proporciona un agente de anclaje de excelente adhesión de una película biodegradable y una tinta de impresión biodegradable, en particular una película de poli(ácido láctico) y una tinta que contiene policaprolactona y/o almidón esterificado como aglutinante, y un producto estratificado biodegradable usando el agente de anclaje.
- 25 • Los almidones de bajo peso molecular y los almidones modificados han sido descritos como aglutinantes en tintas para impresoras de inyección, como se expone en el documento US20070197685. Sin embargo, las tintas para impresoras de inyección no tienen las características reológicas adecuadas para métodos de impresión flexográficos, de huecograbado o litográficos.
- 30 • Es bien conocido que pueden ser usadas cantidades pequeñas de ciertos almidones o derivados de almidón modificados para ajustar la viscosidad, como se describe en el documento US4648905.
- 35 • Se han usado ciertos productos derivados de almidón, como jarabe de maíz, en tintas comestibles con colorantes comestibles como los descritos en los documentos US6063412 y US6579555. Estas tintas normalmente no son útiles para producir materiales impresos duraderos sobre sustratos no comestibles a través de un procedimiento flexográfico, de huecograbado o litográfico.
- 40 • El documento US6043297 reivindica una composición de tinta amarilla que comprende: C.I. Pigment Yellow 74 como colorante y una resina soluble en agua basada en estireno-ácido (met)acrílico. La tinta puede comprender un sacárido, como monosacáridos, disacáridos u oligosacáridos. Los sacáridos preferidos tienen a ser monosacáridos, y se ilustran tintas para impresoras de inyección preparadas con las composiciones.
- 45 • La solicitud PCT WO2006/060784 describe composiciones acuosas de tinta de impresión y de revestimiento que contienen un colorante, uno o más almidones de peso molecular elevado y uno o más polímeros o copolímeros acrílicos solubles en agua. Estos almidones tienen un peso molecular medio numérico de al menos aproximadamente 100.000, preferiblemente al menos aproximadamente 200.000 y, lo más preferiblemente, al menos aproximadamente 250.000. Una fuente particularmente preferida de almidón de peso molecular elevado
- 50
- 55

es el polisacárido LPR41, una dispersión de almidón de maíz en polietilenglicol y agua, disponible en la empresa Lorama Chemicals.

- 5 • La patente de EE.UU. 7026390 proporciona una diversidad de composiciones aglutinantes basadas en poli(ácido acrílico) extendido que comprenden un poli(ácido acrílico) de bajo peso molecular (normalmente terminado en hipofosfito o sulfito), un agente reticulante (como trietanolamina o glicerol) y uno o más materiales solubles en agua como lignina, almidón de bajo peso molecular y proteína de soja. Las composiciones aglutinantes comprenden un catalizador de curado, un diluyente de lignina soluble en agua o proteína de soja y son útiles en la industria de la fibra de vidrio.
- 10 • El documento EP0911361 describe sistemas termoestables basados en polisacáridos y composiciones que utilizan estos materiales termoestables. La composición comprende un polisacárido que tiene un peso molecular medio ponderal de al menos 10.000 y un polímero policarboxilado que tiene al menos dos grupos funcionales de ácido carboxílico y un peso molecular medio ponderal de al menos 1.000. El polisacárido se puede seleccionar entre el grupo que consiste en almidón, celulosa, gomas, alginatos, pectina, gelano y modificaciones o derivados de los mismos. La molécula de polisacárido debe estar presente en cantidades eficaces para proporcionar composiciones reticuladas.
- 15 • El documento US2003228470 describe un sistema de revestimiento protector de dos capas para superficies de vidrio. El revestimiento de base comprende al menos un polisacárido y el revestimiento superior tiene una solubilidad menor en agua que el revestimiento de base. El segundo revestimiento puede ser una composición de revestimiento de polisacárido modificada mediante la adición de (i) glioxal; (ii) anhídrido octenil-succínico; (iii) al menos una resina insoluble en agua; (iv) al menos un aditivo repelente del agua; (v) al menos una dispersión de látex; o (vi) cualquier mezcla de al menos dos de (i), (ii), (iii) (iv) y (v).
- 20 • El documento US6423775 describe un polímero injertado basado en almidón derivado o producto de almidón derivado como el sustrato del injerto, en que el almidón o producto de almidón es derivado mediante uno o más monómeros bifuncionales que contiene (i) un grupo vinilo, y (ii) un grupo funcional que puede ser condensado con un grupo hidroxilo libre presente en el almidón o producto de almidón. El material de partida de almidón puede ser uno o más almidones hidrolizados y el polímero injertado puede servir como un aglutinante en tintas de impresión. Debe apreciarse que el procedimiento de injertado mejora la estabilidad evitando la retrogradación. Una de las características de las composiciones de la presente invención es la estabilidad mejorada sin el uso de copolímeros de almidón injertados.
- 25 • El documento US20060257441 describe dispersiones que contienen una sustancia activa repelente de plagas de insectos, que puede ser usada en adhesivos, uniones, tintas o productos de resinas. Entre las reivindicaciones está una tinta activa sanitaria repelente de plagas de insectos que contiene un repelente sanitario de plagas de insectos de aceite esencial natural. Se expone que la tinta puede contener uno o más de una diversidad de almidones modificados o derivados y puede ser aplicada mediante métodos convencionales de impresión como impresión flexográfica, serigrafía, impresión de huecograbado y similares.
- 30 • El documento US20070088099 describe composiciones filmógenas, que incluyen preparaciones de pigmentos, que comprenden una fase orgánica que comprende un polímero biodegradable como almidones que están altamente acetilados o hechos hidrófobos mediante cadenas grasas fijas y de 0,5% a 6% de un agente estabilizante, en que la fase orgánica está dispersada en una fase acuosa dispersante. El documento US20070088099 no describe el uso de almidones de bajo peso molecular, y esta invención no requiere necesariamente el uso de un agente estabilizante o la dispersión de almidón altamente acetilado o modificado con ácidos grasos en una fase acuosa.
- 35 • El documento US20040121675 describe un sustrato polímero impreso que comprende: un sustrato polímero; un revestimiento u otro tratamiento superficial en al menos una parte del sustrato polímero, comprendiendo el revestimiento al menos un polisacárido, un polisacárido modificado, un derivado de un polisacárido o un derivado de un polisacárido modificado; y un modelo u otros indicios que comprenden una composición de tinta impresa en al menos una parte de la parte del sustrato polímero que está revestida con al menos uno de un polisacárido, un polisacárido modificado, un derivado de un polisacárido o un derivado de un polisacárido modificado. Se ilustran varias composiciones de tratamiento que comprenden derivados de celulosa. Se expone que la composición de tinta en sí puede comprender un polisacárido, un polisacárido modificado, un derivado de un polisacárido o un derivado de un polisacárido modificado para mejorar adicionalmente la transferencia y/o adhesión de la composición de tinta al sustrato revestido. No hay ejemplos en el documento US20040121675 que ilustren el uso de materiales basados en almidón en tintas y no hay información o ejemplos que ilustren una resistencia mejorada del color debida a la presencia de materiales basados en almidón.
- 40 • El documento US20090088498 describe materiales de base de tintas de impresión que comprenden una dextrina y un vehículo de combinación, en que la dextrina es una dextrina soluble en agua, en que la dextrina soluble en agua comprende fibra dietética soluble en agua y en que el vehículo de combinación es una emulsión basada en agua. El documento establece que una ventaja técnica altamente importante de las composiciones es una viscosidad aumentada respecto a otras composiciones conocidas en la técnica.
- 45 • El documento US20090088498 describe materiales de base de tintas de impresión que comprenden una dextrina y un vehículo de combinación, en que la dextrina es una dextrina soluble en agua, en que la dextrina soluble en agua comprende fibra dietética soluble en agua y en que el vehículo de combinación es una emulsión basada en agua. El documento establece que una ventaja técnica altamente importante de las composiciones es una viscosidad aumentada respecto a otras composiciones conocidas en la técnica.
- 50 • El documento US20090088498 describe materiales de base de tintas de impresión que comprenden una dextrina y un vehículo de combinación, en que la dextrina es una dextrina soluble en agua, en que la dextrina soluble en agua comprende fibra dietética soluble en agua y en que el vehículo de combinación es una emulsión basada en agua. El documento establece que una ventaja técnica altamente importante de las composiciones es una viscosidad aumentada respecto a otras composiciones conocidas en la técnica.
- 55 • El documento US20090088498 describe materiales de base de tintas de impresión que comprenden una dextrina y un vehículo de combinación, en que la dextrina es una dextrina soluble en agua, en que la dextrina soluble en agua comprende fibra dietética soluble en agua y en que el vehículo de combinación es una emulsión basada en agua. El documento establece que una ventaja técnica altamente importante de las composiciones es una viscosidad aumentada respecto a otras composiciones conocidas en la técnica.

Los materiales de dextrina aumentan los sólidos no volátiles totales en el material de base, que posteriormente aumenta la viscosidad del material de base. El material de base se prepara seguidamente en forma de una tinta de impresión con viscosidad aumentada. Adicionalmente, la resistencia del color de las impresiones resultantes de las composiciones del documento US20090088498 pueden ser mejoradas mediante la presencia de un dispersante, porque el dispersante permite que se añada un mayor porcentaje en peso de pigmento al material de base de la tinta de impresión que si el dispersante no estuviera presente. Por el contrario, las composiciones de tinta de impresión de esta invención están reducidas a un nivel de viscosidad/sólidos igual o inferior en comparación con tintas que no contienen los almidones descritos en la presente memoria descriptiva. Sin embargo, las impresiones producidas usando las composiciones de tinta exhiben una resistencia del color igual a un contenido inferior de pigmentos en comparación con tintas que no contienen los almidones descritos en la presente memoria descriptiva. Ninguna información o ejemplos del documento US20090088498 ilustran una resistencia del color mejorada debida a la presencia de materiales basados en almidón.

El documento US 4.095.992 trata de recubrimientos que contienen ésteres de almidón. Los recubrimientos a base de almidón se describen en el documento US 2007/0287777 A1. Los recubrimientos de película de polímero celulósico y maltodextrina acuosa se describen en el documento WO 91/15548 A1. La preparación de ésteres de almidón se describe en el documento EP 0 204 353 A1. El documento JP 2004-292746 A describe una composición de tinta acuosa que comprende un barniz de resina acuoso obtenido dispersando un almidón esterificado con un material de goma laca neutralizado en agua.

Literatura no de patentes de la técnica anterior

- Patil, D. R., G. F. Fanta, et al. (2008). "Application of hydrophilic starch-based coatings on polyethylene surfaces." *Journal of Applied Polymer Science* 108(5): 2749-2755.
- Cao, X.; Chang, P.R.; Huneault, M.A. "Preparation and properties of plasticized starch modified with poly(ϵ -caprolactone) based waterborne polyurethane" *Carbohydrate Polymers*, Volume 71, Issue 1, 1 enero 2008, páginas 119-125
- Torovko, N. N., G. G. Andreeva, et al. *Zhurnal Prikladnoi Khimii* (Sankt-Peterburg) 72(10): 1708-1712.
- Zhang, Y., H. Lin, et al. (1990). "QYH-1 printing paste. I. Mechanism of reaction using ethylene chlorohydrin as etherification agent." *Tianran Chanwu Yanjiu Yu Kaifa* 2(3): 101-4.
- Alekseeva, O. V., O. V. Rozhkova, et al. (1996). "Improvement of printing technology of cotton fabrics." *Tekstil'naya Promyshlennost* (Moscow) (3): 33-34.
- Byung Y. Yang and Rex Montgomery "Preparation and Physical Properties of Starch Mixed Esters" *Starch/Stärke* 60 (2008) 146-158.
- El uso de alil-almidón en tintas de impresión fue descrito en la publicación *American Ink Maker*, 28(No. 5), 27,59,61,63 (1950).

Los materiales de la invención se obtienen preferiblemente a partir de fuentes renovables, contrariamente a las resinas comúnmente usadas en la técnica anterior que se obtienen a partir de reservas petrolíferas no renovables. Los materiales basados en polisacáridos pueden ser incorporados a mayores contenidos de sólidos/menores viscosidades que los materiales convencionales y pueden ser más eficaces en la dispersión de pigmentos y otros materiales menos solubles/menos compatibles que los agentes dispersantes convencionales. Pueden permitir el uso de disolventes más aceptables para el medio ambiente, o el uso de agua, o pueden ser usados en formulaciones exentas de disolventes. Los materiales basados en polisacáridos pueden ser fácilmente transportados en forma sólida y pueden ser fácilmente solubilizados para una facilidad de formulación en el lugar, reduciendo así el volumen necesario para el transporte (100% de sólidos en comparación con las soluciones) y aumentar la estabilidad en almacenamiento (los sólidos son más resistentes al crecimiento bacteriano que las soluciones). Las formulaciones de tintas y revestimientos de la invención que contienen los materiales basados en polisacáridos pueden exhibir una reología mejorada; compatibilidad mejorada; resolubilidad mejorada; emulsionamiento mejorado; toxicidad reducida; niveles inferiores de VOCs; olor reducido y humedecimiento mejorado con pigmentos. Las impresiones producidas mediante el uso de las composiciones de la invención pueden exhibir mayor brillo; repulpado mejorado; adhesión mejorada a sustratos y mejor durabilidad. Inesperadamente, las impresiones producidas mediante el uso de las composiciones de la invención pueden exhibir una mayor resistencia de los colores a contenidos inferiores de pigmentos. Las composiciones pueden ser más fáciles de limpiar de la prensa y pueden ser usadas con lavados más aceptables para el medio ambiente. Los sustratos impresos con las formulaciones de la invención pueden exhibir una capacidad de reciclaje mejorada, biodegradabilidad y capacidad de transformarse en abono. En particular, los sustratos de base biológica y/o biodegradables impresos o revestidos con las formulaciones y materiales de la invención pueden exhibir un contenido de base biológica, capacidad de transformarse en abono/biodegradabilidad y huella de carbono mejorados.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento y de tinta de impresión como se definen en las reivindicaciones 1 a 11, a métodos para imprimir como se definen en las reivindicaciones 12 a 15 y a sustratos y artículos impresos como se definen en las reivindicaciones 16 y 17.

- 5 Se describen composiciones de revestimiento y de tinta de impresión que contienen uno o más almidones químicamente modificados de bajo peso molecular, seleccionados de almidones injertados, fosfatos de almidón, sulfatos de almidón, carboxilatos de almidón, éteres de almidón y almidones reticulados, y opcionalmente un colorante. Los almidones pueden obtenerse a partir de una diversidad de fuentes que incluyen maíz, arroz, tapioca, sorgo, patata, trigo, cebada, mijo, etc. El almidón nativo puede descomponerse en hidratos de carbono más simples usando, por ejemplo, ácidos, diversas enzimas o una combinación de los dos, para crear materiales que se denominan derivados de almidón. El alcance de la conversión se cuantifica normalmente mediante equivalencia de dextrosa (DE), que es aproximadamente la fracción de los enlaces glicosídicos en el almidón que se han roto. En general, a medida que aumenta la DE, el peso molecular disminuye. Los almidones de bajo peso molecular incluyen, pero sin limitación, maltodextrina; dextrina -un producto de almidón ligeramente hidrolizado (DE normalmente de aproximadamente 10-20) usado como material de carga y espesante de sabor suave; diversos jarabes de maíz/sólidos de jarabe de maíz (DE normalmente de aproximadamente 30-70), que se usan como edulcorantes y espesantes en muchos tipos de alimentos procesados; dextrosa (también conocida como glucosa - con DE normalmente de aproximadamente 100), preparada mediante la hidrólisis completa de almidón; o jarabe con elevado contenido de fructosa, que se prepara tratando soluciones de dextrosa con la enzima glucosa isomerasa hasta que una fracción sustancial de la glucosa se haya convertido en fructosa. Los almidones de bajo peso molecular se pueden preparar también usando calor seco: estos se denominan frecuentemente "polidextrinas" o dextrinas que incluyen, por ejemplo, dextrinas blancas, dextrinas amarillas o gomas británicas. Las reacciones principales [durante el procedimiento de calentamiento] incluyen hidrólisis, transglucosilación y repolimerización. Estas reacciones han sido descritas en la publicación "Modified Starches: Properties and Uses", O. B. Wurzburg, CRC Press Inc., 1987".
- 10 La etapa de repolimerización da lugar a moléculas de almidón con una ramificación aumentada. Las dextrinas amarillas son quizás más preferidas que las dextrinas blancas o las gomas británicas porque tienen una mejor estabilidad en disolución y solubilidad en agua fría (temperatura ambiente) que las dextrinas blancas, pero son de color más claro que las gomas británicas. Las ciclodextrinas, estructuras toroidales de 6-8 restos de glucosa, pueden ser sintetizadas mediante degradación enzimática de almidón por bacterias específicas, como *Bacillus macerans*.
- 15 Estas han sido utilizadas como estabilizadores de colorantes [documento US 6168655 B1 Kimberly-Clark Worldwide, Inc. (Neenah, WI) (2001)]. Lo que sigue representa algunas marcas registradas y productos comerciales de almidones derivados: Globe 42DE (sólidos de jarabe de maíz) y Globe 28DE (sólidos de jarabe de maíz) (Com Products); Maltrin M180 (maltodextrina) and Maltrin M040 (maltodextrina) (Grain Processing Corp.); ICB 3000 (maltodextrina) y ICB 3200 (maltodextrina) (Tate & Lyle).
- 20 Un peso molecular bajo hace referencia a un peso molecular medio numérico (PM) de menos de aproximadamente 100.000 determinado según el siguiente método de ensayo: el PM se determina mediante GPC usando una serie de cuatro columnas Phenogel con tamaños de poros de 500, 5000, 50.000 y 500.000 Å, usando DMSO calidad de reactivo ACS con 0,5% (p/v) de LiCl como fase móvil. Se usa detección de RI. Las muestras y los patrones se disuelven en DMSO a una concentración de 10 mg/ml y se filtran a través de dispositivos Nylon Acrodiscs de 0,45 µm. El volumen de inyección es de 100 µl y el caudal es de 1,0 ml/minuto. La temperatura de la columna es de 80°C. La calibración del peso molecular se realiza usando patrones de pullulano con pesos moleculares conocidos en el intervalo de 320-400.000 g/mol. (Debe apreciarse que los almidones que han sido químicamente modificados con un grado de sustitución elevado pueden ser caracterizados bajo condiciones de GPC más estándar usando THF como la fase móvil y patrones de poliestireno).
- 25 Los almidones químicamente modificados incluyen materiales de almidón de una amplia gama de pesos moleculares y DE, y se definen en esta solicitud como en la reivindicación 1.

El material de almidón de partida probablemente será un derivado de almidón, porque será hidrolizado a partir de almidón nativo para reducir el peso molecular y proporcionar diferentes grados de viscosidad, aunque esto es posible también realizar en primer lugar la modificación química, seguida de posterior hidrólisis del almidón nativo modificado. El almidón químicamente modificado que ha sido también hidrolizado puede ser descrito como derivado de almidón modificado. Los siguientes ejemplos de algunos almidones modificados han sido codificados según el Sistema de Numeración Internacional para aditivos de alimentos (INS) [http://en.wikipedia.org/wiki/Starch#Sources_of_starch al que se accedió el 22 de Agosto de 2008]: 1403 almidón blanqueado, 1404 almidón oxidado, 1410 monoalmidón-fosfato, 1411 dialmidón-glicerol, 1412 dialmidón-fosfato esterificado con trimetafosfato de sodio, 1413 dialmidón-fosfato fosfatado, 1414 dialmidón-fosfato acetilado, 1420, almidón-acetato esterificado con anhídrido acético, 1421 almidón-acetato esterificado con acetato de vinilo, 1422 dialmidón-adipato acetilado, 1423 dialmidón-glicerol acetilado, 1440 hidroxipropil-almidón, 1442 hidroxipropil-dialmidón-fosfato, 1443 hidroxipropil-dialmidón-glicerol, 1450 almidón-octenil-succinato de sodio. En la bibliografía, términos como derivados de almidón y almidones modificados se usan a veces de forma intercambiable.

60 Los medios convencionales para modificar químicamente almidones incluyen también la eterificación con haluros de alquilo, óxidos de alqueno, etc. Los copolímeros de almidón pueden ser sintetizados también para ajustar las

propiedades de polímero del almidón. Normalmente, los injertos a partir de reacciones, mediante polimerización por radicales libres o polimerización con apertura de anillos o condensación, se realizan para generar materiales basados en almidón con compatibilidad o rendimiento mejorados. Al modificar químicamente el almidón, se ha mostrado que pueden ser ajustadas las propiedades del almidón en una amplia gama. [Byung Y. Yang and Rex Montgomery "Preparation and Physical Properties of Starch Mixed Esters" Starch/Stärke 60 (2008) 146-158].

Los almidones se clasifican más ampliamente como polisacáridos u oligosacáridos. Los tipos de polisacáridos incluyen almidón, celulosa, quitina, quitosano, pullulano, calosa o laminarina, xilano, manano, fucoidano y galactomanano, hemicelulosa (xilano, glucuronoxilano, arabinoxilano, glucomanano y xiloglucano, etc.). Con respecto a los alimentos, el almidón se denomina también hidratos de carbono, hidrato de carbono simple (mono- o di-sacáridos) o hidratos de carbono complejos. Los polisacáridos químicamente modificados son polisacáridos que han sido procesados o tratados para alterar su funcionalidad y propiedades químicas, especialmente la solubilidad y la reología. Los derivados de polisacáridos han sido procesados o tratados para reducir su peso molecular, que como la modificación química, puede afectar también a propiedades como la solubilidad y la reología.

Una característica de las composiciones de tintas y revestimientos de la presente invención es que pueden ser aplicadas virtualmente a través de cualquier método de impresión como litografía, flexografía, tipografía o huecogrado. Pueden estar basadas en aceites, basadas en disolventes, ser acuosas o estar exentas de disolventes. Los disolventes normalmente empleados para las formulaciones de tintas y revestimientos incluyen, pero sin limitación, agua, acetatos, alcoholes, cetonas, glicol-éteres, ésteres, hidrocarburos alifáticos y aromáticos y otros productos destilados del petróleo o sus combinaciones. Las tintas o revestimientos son útiles para imprimir sobre una diversidad de sustratos que incluyen, pero sin limitación, papel, papel kraft, sustratos blanqueados u ondulados, sustratos de toallas y tejidos, cajas plegables, papel de envolver, vasos de papel, recipientes, etiquetas, bolsas de múltiples hojas, papel de prensa, papel de grabación de chorro de tinta, películas plásticas, vidrio, hojas metálicas o materiales textiles. Los sustratos pueden estar revestidos o sin revestir y pueden comprender una o más capas o estructuras estratificadas que combinen uno o más materiales. En algunos casos, los sustratos pueden comprender un material de base biológica, compostable, degradable, oxodegradable, reciclado y/o reciclable.

Las formulaciones de tinta/revestimiento y los sustratos impresos/revestidos que exhiben una compostabilidad mejorada pueden exhibir mejoras en uno o más de los siguientes sectores: biodegradabilidad, disgregación y ecotoxicidad. La biodegradabilidad es una medida de la capacidad de un material para ser químicamente descompuesto y/o consumido por microorganismos. La disgregación es una medida de la velocidad a la que un material se descompone químicamente o físicamente bajo un conjunto definido de circunstancias. La ecotoxicidad mide los efectos no deseables de un material sobre la flora y la fauna del medio ambiente, por ejemplo, en el suelo o en sistemas acuáticos.

La tinta de impresión y las composiciones de revestimiento de la invención contienen uno o más derivados de almidón químicamente modificados de bajo peso molecular. Se pueden formular con elevados contenidos de derivados de almidones químicamente modificados sin cocción al mismo tiempo que exhiben una buena estabilidad. Es bien conocido en la técnica que el almidón hidrolizado exhibe una mayor estabilidad en agua en comparación con los almidones nativos. La solubilidad de los almidones se ve afectada también por el pretratamiento del almidón. Los almidones que son pre-gelificados son fácilmente solubles en agua fría (temperatura ambiente), mientras que otros almidones tienen que ser cocidos para "gelificar" los gránulos de almidón. El almidón se considera gelatinizado cuando la estructura de gránulos ha sido alterada e hinchada.

Algunos almidones de peso molecular elevado no pueden ser formulados en forma de tintas que portan agua excepto a bajos niveles; de lo contrario, la viscosidad de las formulaciones resultantes puede ser tan elevada que la tinta debe ser diluida sustancialmente antes de ser usada, dando lugar a una pérdida de la fuerza del color. También, algunos almidones deben ser cocidos con el fin de disolver/dispersarlos en agua. Además, algunas formulaciones de almidón no son estables durante un período de tiempo necesario para hacerlas útiles como productos de tintas y revestimientos. Esto puede ser el resultado de un procedimiento denominado retrogradación, en el que las moléculas de almidón forman asociaciones intermoleculares. Los almidones nativos exhiben frecuentemente una retrogradación, a menos que sean híbridos "céreos" genéticos que están exentos de amilosa (100% de amilopectina). La retrogradación puede ser inhibida o grandemente reducida hidrolizando almidón hasta un peso molecular inferior o modificando químicamente los almidones para impedir interacciones inter- e intra-moleculares que den lugar a una retrogradación. Algunos materiales basados en almidón pueden ser fácilmente dispuestos o dispersados a un nivel de sólidos razonablemente elevado sin recurrir a aditivos, calor o ajuste del pH. Estos almidones frecuentemente han sido hidrolizados a un peso molecular inferior o de alguna otra forma modificados químicamente o tratados físicamente para hacer posible una preparación de disolución fácil. Convencionalmente, los revestimientos formulados con estos materiales basados en almidón frecuentemente no tienen una suficiente resistencia al agua para cumplir las necesidades de aplicación.

La modificación química del almidón puede ser usada para ajustar las propiedades físicas del almidón, como su solubilidad en disolventes acuosos u orgánicos, o la reología, o su utilidad como un dispersante. Además, los almidones modificados y los derivados de almidón pueden ser compatibles con productos acrílicos o poliuretanos, o resinas de melamina-formaldehído, sugiriendo que la compatibilidad del almidón con otros polímeros puede ser mejorada mediante la modificación química del almidón. El documento US20080027174 describe resinas (A) obtenidas

uniendo un polímero vinílico sobre almidón y/o almidón modificado mediante polimerización por injertado y resinas (C) obtenidas haciendo reaccionar la resina (A) con un producto que contiene grupos isocianato (B) obtenido haciendo reaccionar un compuesto de poliisocianato (b1) con un alcohol polihidroxiado (b2) que puede funcionar como aglutinantes en una laca de envase único. Los materiales pueden ser disueltos o dispersados en un medio basado en disolventes orgánicos.

Se ha encontrado que las tintas y revestimientos que comprenden ciertos almidones químicamente modificados pueden ser formulados sin dificultad para proporcionar tintas estables de baja viscosidad que, cuando son aplicadas a un sustrato, dan lugar a una capa de revestimiento o de tinta que tiene una buena resistencia al agua sin comprometer la resistencia del color. Además, las tintas pueden exhibir una resistencia del color mejorada, brillo, resistencia al calor, estabilidad del pH, solubilidad y re-pulpabilidad.

En los Ejemplos 1-8 (fuera de las reivindicaciones) se ejemplifica una composición de revestimiento o de tinta de impresión que contiene un almidón y/o derivado de almidón hidrolizado en el que el peso molecular medio numérico es menor que aproximadamente 100.000.

La presente invención se ejemplifica en los Ejemplos 9-15 con una composición de revestimiento o de tinta de impresión en la que el almidón y/o derivado de almidón hidrolizado ha sido modificado químicamente, pero tiene un peso molecular medio numérico menor que aproximadamente 100.000 antes de la modificación. Otra realización preferida de la presente invención es una composición de revestimiento o de tinta de impresión que contiene un almidón y/o derivado de almidón hidrolizado con una DE en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 antes de la modificación. Los intervalos más preferidos incluyen los de una DE de aproximadamente 5 a aproximadamente 30, o los de una DE de aproximadamente 5 a aproximadamente 20.

Los almidones hidrolizados y modificados son adecuados para una gama de sistemas disolventes comúnmente presentes en tintas de impresión. Las características disolventes de estos sistemas pueden ser expresadas mediante el parámetro de solubilidad de Hildebrand (δ). El parámetro de solubilidad de Hildebrand de un disolvente es igual a la raíz cuadrada de la densidad de energía de cohesión, que a su vez puede ser calculada a partir de $(\Delta H - RT)/V_m$, en que ΔH es el calor de vaporización, R es la constante de gases, T es la temperatura y V_m es el volumen molar. Los parámetros de solubilidad de Hildebrand y las cantidades relacionadas para muchos disolventes se pueden encontrar en trabajos de referencia como "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters" de Allan F. M. Barton (CRC Press). Los parámetros de solubilidad de Hildebrand pueden ser estimados también tomando la raíz cuadrada de los cuadrados de los tres parámetros de solubilidad de Hansen de los disolventes, es decir, $\delta = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2}$. Los parámetros de la solubilidad de Hansen de disolventes comunes se pueden encontrar en trabajos de referencia como "Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook" de Charles M. Hansen (CRC Press). Para una combinación de n disolventes, como un sistema disolvente usado en tintas de impresión, δ puede ser estimado mediante $\delta_{\text{combinación}} = \delta_1\phi_1 + \delta_2\phi_2 + \dots + \delta_n\phi_n$ en que δ_x es el parámetro de solubilidad del disolvente x y ϕ_x es la fracción de volumen del disolvente x en la combinación, en que $\phi_1 + \phi_2 + \dots + \phi_n = 1$.

Aunque la tinta de impresión y las composiciones de revestimiento de la presente invención contienen al menos un almidón químicamente modificado de bajo peso molecular, se entiende que las tintas y/o revestimientos pueden contener también un almidón de peso molecular más elevado (como, por ejemplo, los descritos en la solicitud en trámite WO/2006/060784) en combinación con el almidón de bajo peso molecular.

Cuando las tintas o revestimientos de la invención son acuosas, a veces están presentes uno o más polímeros aglutinantes obtenidos a partir de monómeros con insaturación etilénica. Estos son conocidos coloquialmente como "productos acrílicos". Habitualmente son copolímeros de al menos dos ésteres alquílicos de uno o más ácidos carboxílicos con insaturación monoetilénica como, por ejemplo, copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de butilo, pero pueden ser también homopolímeros. Puede ser empleado cualquier polímero acrílico compatible con agua o soluble en agua que haya sido previamente usado como un polímero aglutinante como, por ejemplo, polímeros y copolímeros acrílicos, emulsiones acrílicas de estireno, copolímeros de amidas acrílicas y copolímeros y/o dispersiones coloidales acrílicas. El uso de las composiciones de la invención en lugar de productos acrílicos estándar puede eliminar la necesidad de emplear un exceso de amina para composiciones basadas en productos acrílicos y cualquier olor que de lo contrario es generado por estas aminas.

Las tintas de la presente invención pueden contener opcionalmente uno o más colorantes, solos o en combinación. Las materias colorantes adecuadas para uso en la presente invención incluyen, pero sin limitación, colorantes, pigmentos orgánicos o inorgánicos. Los colorantes incluyen, pero sin limitación, colorantes azoicos, colorantes de antraquinona, colorantes de xanteno, colorantes de azinas, sus combinaciones y similares. Los pigmentos orgánicos pueden ser un pigmento o una combinación de pigmentos como, por ejemplo, Pigmento Amarillo números 12, 13, 14, 17, 74, 83; Pigmento Rojo números 2, 22, 23, 48:1, 48:2, 52, 53, 57:1, 122, 166, 170, 266; Pigmento Naranja números 5, 16, 34, 36; Pigmento Azul números 15, 15:3, 15:4; Pigmento Violeta números 3, 23, 27; y/o Pigmento Verde número 7. Los pigmentos inorgánicos pueden ser uno de los siguientes pigmentos no limitativos: óxidos de hierro, dióxidos de titanio, óxidos de cromo, ferrocianuros férricos de amonio, negros de óxido férrico, Pigmento Negro número 7 y/o Pigmento Blanco números 6 y 7. Pueden ser empleados también otros pigmentos y colorantes orgánicos e inorgánicos, así como combinaciones que consigan los colores deseados. La cantidad de colorante usado es generalmente de aproximadamente 2 a 20% p y, más preferiblemente, aproximadamente de 5 a 13% p.

Otros aditivos que pueden ser empleados en la medida deseada para conferir diversas propiedades a la tinta de impresión y las composiciones de revestimiento de la presente invención incluyen modificadores de la tensión superficial, desespumantes, conservantes, biocidas, dispersantes, espesantes y agentes reticulantes. Puede ser usado cualquiera de los aditivos conocidos normalmente empleados en las tintas y revestimientos. La tinta de impresión puede incluir también ceras como, pero sin limitación, cera de amida, cera de erucamida, cera de polipropileno, cera de parafina, cera de polietileno, teflón, cera de carnauba y similares. La cera puede ser una combinación de dichas ceras. La cera, si está presente está normalmente en una cantidad hasta aproximadamente 4% p.

Cualquier sustrato imprimible puede ser impreso con las composiciones de la invención mediante cualquier técnica convencional conocida. Entre las composiciones de la invención, las tintas acuosas son particularmente útiles en relación con productos de papel ondulado o de cartón, otros sustratos celulósicos y productos de papel que pueden ser sometidos a reciclaje. Como se usa en la presente memoria descriptiva, la "repulpabilidad" de un material o sustrato impreso se determina midiendo/evaluando la capacidad de reutilización de un material o sustrato impreso no deseado o desechado (por ejemplo, fibras) después de que haya sido extraído la cantidad máxima de colorante (por ejemplo, pigmento) de este material o sustrato impreso.

Ejemplos

Las composiciones de tinta y revestimiento de la presente invención se ilustran más en detalle mediante los siguientes ejemplos no limitativos, en los que todas las partes y porcentajes están en peso, salvo que se indique otra cosa.

Ejemplos 1-8 (fuera del alcance de las reivindicaciones)

Se obtuvieron Globe 42DE (sólidos de jarabe de maíz) y Globe 28DE (sólidos de jarabe de maíz) a partir de la empresa Corn Products. Se obtuvieron Maltrin M180 (maltodextrina) y Maltrin M040 (maltodextrina) de la empresa Grain Processing Corp. Se obtuvieron ICB 3000 (maltodextrina) y ICB 3200 (maltodextrina) de la empresa Tate & Lyle. Las DE, cuando no eran conocidas, se estimaron usando el método de titulación de Lane-Eyrton.

El vehículo LC es un vehículo de polímero acrílico y AquaSun es una serie de tinta de base acrílica disponible en el comercio en la empresa Sun Chemical. La dispersión de pigmento 52-1721 es una dispersión de un pigmento de ftalocianina azul.

Las tintas se formularon mezclando tintas estándar o componentes de tinta con preparaciones acuosas u orgánicas de los productos relacionados con almidón. La mayoría de las preparaciones acuosas se prepararon mezclando el producto sólido de almidón y un biocida (Proxyl GXL, 0,3 %) en agua a temperatura ambiente usando un Dispermat hasta que la mezcla estuvo en disolución. Las preparaciones acuosas de Maltrin M040 e ICB 3200 se usaron inmediatamente. El % de TNV (total de componentes no volátiles) de las preparaciones acuosas está basado en g de sólido/g total preparadas y están indicados en las tablas siguientes.

Las pruebas de impresión de las tintas formuladas se prepararon usando un dispositivo Pamarco Precision Proofer en los sustratos indicados con un rodillo anilox 165Q. La densidad de impresión se midió en la parte inferior de la prueba usando un densitómetro Techkon R410e, expresado como una media de 5 mediciones. Los ensayos de resistencia al agua implicaron la colocación de una gota de agua sobre la impresión y limpiar después de 10 o 20 segundos, dependiendo del ensayo. La impresión fue estimada "aceptable" si no hubo un deterioro visual.

En los siguientes ejemplos, se formularon tintas basadas en agua con diversos almidones hidrolizados o modificados (Ejemplos 1-4, fuera del alcance de las reivindicaciones). Las tintas resultantes tenían mejor brillo y, en la mayoría de los casos, una densidad de impresión equivalente a menores contenidos de pigmentos, lo que es igual a un mejor kilometraje, en comparación con un ejemplo de referencia que no contienen materiales basados en almidón (Ejemplo comparativo 1), al mismo tiempo que mantiene resistencia al agua.

Sustrato: Kemi-Lite

Fórmulas - Componentes	% TNV	Ej. 1*	Ej. 2*	Ej. 3*	Ej. 4*	Ej. 1 comparativo
AquaSun Blue Ink		94%	94%	94%	92,8%	94%
Globe 28DE	60	6%	-	-	-	-
Globe 42DE	60	-	6%	-	-	-
Maltrin M180	60	-	-	6%	-	-
ICB 3000	50	-	-	-	7,2%	-
Joncryl 89 (resina acrílica)	48	-				6%
TOTAL		100%	100%	100%	100%	100%

Ensayos - Resultados	Ej. 1*	Ej. 2*	Ej. 3*	Ej. 4*	Ej. 1 comparativo
Viscosidad inicial Z#2	33"	30"	35"	35"	25"
% Reducción (para viscosidad de impresión)	5	3	6	6	0
Viscosidad final	23"	24"	22"	23"	25"
Brillo 60°	29	25	32	30	24
Contenido de pigmentos	11,2	11,4	11,2	11,0	11,8
Densidad de impresión	2,14	2,16	2,12	2,15	2,16
Resistencia al agua (24 horas)	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
DE de almidón hidrolizado	28	44	19	9	N/A
* fuera del alcance de las reivindicaciones					

5 En los siguientes ejemplos, se formularon tintas basadas en agua con diversos almidones hidrolizados o modificados (Ejemplo 5-8, fuera del alcance de las reivindicaciones). Las tintas resultantes tenían mejor brillo y mejor densidad de impresión en comparación con un ejemplo de referencia que no contenía materiales basados en almidón (ejemplo comparativo 2). El ejemplo 8 tenía una densidad de impresión equivalente a un mejor contenido de pigmentos. La viscosidad final del ejemplo 8 fue de 22".

Sustrato: Cartón C1S

Fórmulas - Componentes	% TNV	Ej. 5*	Ej. 6*	Ej. 7*	Ej. 8*	Ej. 2 comparativo
Vehículo LC	28	50,3%	50,3%	50,3%	50,3%	37%
Matrin M040	30	16,7%	-	-	-	-
Martrin M180	30	-	16,7%	-	-	-
ICB 3000	30	-	-	16,7%	-	-
ICB 3200	30	-	-	-	16,7%	-
Joncryn 89 (resina acrílica)	28	-				30%
Dispersión de pigmentos 52-1721	-	33%	33%	33%	33%	33%
TOTAL	-	100%	100%	100%	100%	100%

Ensayos - Resultados	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 2 comparativo
Viscosidad inicial Z#2	21"	19"	20"	30"	24"
% Reducción (para viscosidad de impresión)	0	0	0	9	0
Brillo 60°	43	45	45	33	30
Densidad de impresión	2,21	2,1	2,15	1,95	1,89
DE de almidón hidrolizado	7	19	9	<3,4	N/A
* fuera del alcance de las reivindicaciones					

Ejemplo 9

La disolución Joncryn 61 es una disolución de polímero acrílico basada en agua. Rhodoline 999 es un desespumante. BCD9749 Blue dispersion 15:3 es una dispersión de pigmentos de pigmento Sunfast® Blue 15:3.

15 El almidón-propionato con grado de sustitución (DS) bajo y el almidón-hexanoato de DS elevado son almidones químicamente modificados que fueron sintetizados mediante el método de Impeller siguiendo un procedimiento de la bibliografía modificado [Yang, B.Y.; Montgomery, R. "Preparation and Physical Properties of Starch Mixed Esters" Starch (2008), 60, 146-158. Yang, B.Y.; Montgomery, R. "Acylation of Starch using Trifluoroacetic Anhydride Promoter". Starch (2006), 58, 520-8] como se describe con anterioridad. Usando este método, el anhídrido trifluoroacético reacciona exotérmicamente con un ácido carboxílico para formar un anhídrido mixto activado, que
20 transfiere el grupo acilo del ácido carboxílico al almidón a través de esterificación a bajas temperaturas.

Síntesis de almidón-propionato con DS bajo

Se preparó almidón-propionato de un grado de sustitución (DS) bajo mediante ácido propiónico a través del método de Impeller como sigue: se introdujeron ácido propiónico (25 ml, 0,33 moles) y anhídrido trifluoroacético (TFAA) (50 g, 0,24 moles) en un matraz de fondo redondeado con 4 bocas de 500 ml equipado con agitador de arriba, condensador con columna Vigreux, capa de nitrógeno y termopar. Se añadió Maltrin M040 (DE = 7,0) (90 g, 0,56 moles de AGU, aprox. 1,67 moles de OH) en pequeñas partes para reducir la aglutinación en la mezcla a 250 rpm. Al final de la adición, la mezcla era una dispersión espesa blanca. El resto del anhídrido trifluoroacético (TFAA) (90 g, 0,43 moles) se introdujo en un embudo de adición y se colocó sobre el matraz y se añadió durante 18 minutos. Se colocó un sistema de calentamiento en el matraz y el controlador de la temperatura se ajustó a 60°C durante 30 minutos y se aumentó a 65°C durante 40 minutos adicionales. El producto se aisló mediante precipitación en n-propanol/agua aproximadamente 5/1 con agitación. El precipitado blanquecino se aisló mediante filtración a vacío y se lavó con n-propanol. El producto se secó a 80°C bajo vacío durante 2 días. Rendimiento: 45,6 g, 42%. El producto seco era un sólido quebradizo blanquecino.

Ejemplo 10 - Preparación de barniz hidroalcohólico de almidón-propionato de DS bajo

El almidón-propionato de DS bajo, seco, anteriormente descrito (Ej. 9, 40,2 g), agua desionizada (182,5 g) y etanol (45,8 g) se introdujeron en un matraz de fondo redondeado de 250 ml equipado con condensador, agitador de arriba, capa de nitrógeno termopar y sistema de calentamiento. La mezcla se calentó a 70°C durante 3,5 h para formar una disolución nebulosa con 15% p de sólidos en agua/etanol 80/20. Se añadió GXL (0,4 g) para prevenir el crecimiento microbiano.

Ejemplo 11

Se formuló una tinta basada en agua con el barniz de almidón-propionato de DS bajo del Ejemplo 10. La tinta resultante era comparable a la del ejemplo de referencia, Ejemplo comparativo 3.

La viscosidad inicial fue ensayada usando una probeta #2EZ. La viscosidad envejecida requirió un envejecimiento de la muestra de tinta preparada en una estufa a 115°F (46,1°C) durante 2 días. Se prepararon muestras de impresión en un artículo de colores irregulares (artículo de papel kraft con una capa delgada de fibras kraft blanqueadas en la superficie) usando un anilox de laboratorio de 165 líneas/17,3 bcm. Estas impresiones se usaron para medir el brillo de 60°, densidad, diferencia total de colores, resistencia al agua y apariencia visual de la impresión.

La resistencia al agua se ensayó 24 horas después de la impresión colocando una gota de agua en la impresión y seguidamente, después de 10 segundos, frotando el agua a través de la impresión hasta el borde, observando la coloración del agua y el artículo. La diferencia de color total (ΔE) se midió usando el programa de ordenador X-Rite 938 y el QA Master 2000 usando la ecuación del comité de medición de colores (CMC). Una ΔE del CMC < 1,0 es considerada aceptable.

Sustrato: Artículos de colores irregulares (fabricados por la entidad Smurfit-Stone)

Fórmulas - Componentes	% TNV	Ej. 11	Ej. 3 comparativo
BCD9749 Blue Dispersion 15:3	51	30,0	30,0
Barniz de almidón-propionato de DS bajo (Ej. 10)	15	15,0	-
Disolución Joncryl 61	35,5	46,0	52,3
Rhodeline 999	98,3	1,5	1,5
Agua	-	7,5	16,2
TOTAL	-	100%	100%

Ensayos - Resultados	Ej. 11	Ej. 3 comparativo
Viscosidad inicial Z#2	35,5	35
Viscosidad envejecida Z#2	33,4	36,2
% Reducción (para viscosidad de impresión)	7,75	7,00
Brillo 60°	2,7	2,4
Resistencia al agua (24 horas)	superada	superada
ΔE CMC/Resistencia frente a Ej. comp. 3	0,79/101,89	--
Apariencia de la impresión	= Ej. 3	--

Ejemplo 12 - Síntesis de almidón-hexanoato de DS elevado

Se preparó almidón-hexanoato con un grado de sustitución (DS) elevado por medio de ácido hexanoico a través del método de Impeller como sigue: se introdujo ácido hexanoico (215,0 g, 1,85 mol) en un matraz de fondo redondeado con 4 bocas de 1 l equipado con agitador por arriba, condensador con columna Vigreux, capa de nitrógeno y termopar. Se añadió Maltrin M040 (100,3 g, 0,62 moles de AGU, aprox. 1,85 moles de OH) en pequeñas partes para reducir la aglutinación en la mezcla a 250 rpm. Al final de la adición, la mezcla era una dispersión blanca. Se introdujo anhídrido trifluoroacético (TFAA) (778,3 g, 3,7 moles) en un embudo de adición en varias partes y se colocó sobre el matraz, y se añadió durante 1 h 51 minutos. Se colocó un sistema de calentamiento sobre el matraz 1,5 h en la adición de TFAA para mantener la temperatura a aproximadamente 60°C y el controlador de la temperatura se ajustó a 60°C durante 3 h 45 min. El producto se aisló mediante precipitación en aproximadamente 2/1 de n-propanol/agua con agitación. El no-disolvente se sometió a decantación y se añadieron 500 ml de agua desionizada para extraer impurezas residuales. El precipitado pegajoso color melocotón se aisló decantando el agua y se transfirió a una bandeja de aluminio para secarlo. El producto se secó a 80°C bajo vacío durante 2 días. Rendimiento: 220,2 g, 78%. El producto seco era un sólido transparente flexible y duro color ambarino.

Ejemplo 13 - Preparación de barniz basado en disolvente de almidón-hexanoato con DS elevado

Se introdujeron el almidón-hexanoato seco con DS elevado anteriormente descrito (Ej. 12, 71,3 g), etanol (65,2 g) y acetato de n-propilo (65,2 g) en un matraz de fondo redondeado de 500 ml equipado con condensador, agitador por arriba, capa de nitrógeno, termopar y sistema de calentamiento. La mezcla se calentó a 60°C durante aproximadamente 1 hora para formar una disolución transparente de baja viscosidad con un 30% p de sólidos en 50/50 de etanol/acetato de n-propilo.

Ejemplo 14 - Tinta amarilla basada en disolvente

El producto N/C Varnish es un barniz basado en nitrocelulosa. Unirez 2215 es una poliamida suministrada por la empresa Arizona Chemical. El producto Pigment Dispersion 3543-157 es una dispersión de Pigment Yellow 14. En el ejemplo 14, se sustituyó el barniz de nitrocelulosa por debajo con barniz de almidón-hexanoato (ej. 13) y disolvente adicional para ajustar los sólidos. El ejemplo 14 se comparó con la referencia que contenía nitrocelulosa (ejemplo comparativo 4).

Las impresiones de la tinta basada en disolvente se prepararon en anilox de laboratorio sobre películas de plástico, OPP y polietileno opaco. Se analizaron las siguientes características de las impresiones.

Se realizaron ensayos de adhesión de cintas usando cinta adhesiva Scotch 610 sobre la superficie de impresión de cada uno de los sustratos ensayados (ángulo de 90 grados a velocidad lenta y rápida). Se realizó un ensayo de arrugamiento cortando las muestras a un tamaño de al menos ~12,9 centímetros cuadrados, arrugadas en una bola flexible a mano y seguidamente sumergida en un recipiente lleno de agua fría (temperatura ambiente) y 6 cubos de tamaño medio. Después de 30 minutos, se retiró cada impresión y se ensayó individualmente. La última parte del ensayo se realizó manteniendo la impresión entre dos conjuntos de dedos índice y pulgar, manteniendo los pulgares juntos hasta que la parte de impresión que estaba siendo mantenida en el otro par de dedos esté en ligero contacto con la parte de impresión que estaba siendo mantenida en el otro par de dedos. Seguidamente, sin un estiramiento excesivo de la película, los dos pares de dedos mantienen el trozo de sustrato entre ellos en un radio de aproximadamente 5,08 cm y se hicieron rotar usando un movimiento de tipo pedal de bicicleta a una velocidad de aproximadamente 10 ciclos en 4 segundos. Se observó la impresión en cuanto a grietas en la impresión o desprendimiento de la tinta de la superficie de la película. La opacidad se determinó usando un dispositivo Spectraflash, en la que el valor de L se midió en un ajuste de la transmitancia del programa Color Tools. Cuanto menor es el valor, menor es la opacidad. La viscosidad de las tintas se determinó usando una probeta Signature Zahn (Zahn #2SZ). Las lecturas son similares a las de las probetas #2 Zahn, pero no necesariamente iguales.

La sustitución de la nitrocelulosa en el barniz por debajo con barniz de almidón-hexanoato (Ej. 13) dio lugar a una tinta (Ej. 14) con una viscosidad inferior y una opacidad superior a una pigmentación equivalente, en comparación con el ejemplo de referencia (ejemplo comparativo 4). El ejemplo 14 retuvo también el buen rendimiento global sobre el sustrato de la película, con una adhesión a la película y rendimiento de arrugamiento en hielo excelentes.

Sustrato: T-523-3 OPP (Fabricado por la entidad AET)

Fórmulas - Componentes	% TNV	Ej. 14	Ej. 4 comparativo
Almidón-hexanoato de DS elevado (Ej. 13)	35	11,2	-
N/C Varnish	26	-	15
Unirez 2215	100	19,3	19,3
Compuesto de cera	46,5	7,1	7,1
Etanol	-	31,3	30,1

Acetato de n-propilo	-	5,6	3,4
Heptano	-	10	10
Agua corriente	-	0,5	0,5
Dispersión de pigmentos (3543-157)	-	15	15
TOTAL	-	100%	100%

Ensayos - Resultados	Ej. 14	Ej. 4 comparativo
Viscosidad inicial SZ#2	21,8"	28,8"
% Reducción (para viscosidad de impresión)	0	0
Contenido de pigmentos	9,7	9,7
Densidad de impresión a 1 bar	1,82	1,83
Opacidad: valor de L (mayor = más opaco)	46,6	42,7
DE de almidón deshidrolizado (estimada)	7,0	N/A

Ejemplo 15 - Tinta flexográfica UV

- 5 Para mostrar que los almidones de bajo peso molecular anteriormente descritos podrían ser usados para preparar una tinta flexográfica UV, se preparó la siguiente fórmula y se encontró que tenía un rendimiento de impresión en prensa aceptable.

Material	%
Monómero de acrilato	31,2
Almidón-hexanoato de DS elevado, 62,7% p de TMPTA	5
Favorecedor de la adhesión	5
Dispersante	1
Iniciador	5
Amina sinérgica	2,5
Pigmento	50
Inhibidor	0,2
Desespumante	0,1
Total	100

Otras fórmulas de tintas

- 10 Las siguientes son fórmulas típicas para diversos tipos de tintas en las podrían ser incorporados los almidones de la presente invención. Son posibles también otras formulaciones normalmente empleadas para preparar tintas de impresión.

Tinta offset seca curable EB o UV	
Pigmento	0-25%
Almidón	1-70%
Monómero de acrilato	1-20%
Oligómero	1-70%
Fotoiniciador	0-20%
Aditivos	0-5%

Tinta offset seca convencional	
Pigmento	0-25%
Almidón	1-50%
Disolvente de butil-carbitol	10-55%
Resina de tinta	1-50%
Cera de PE	0-5%
Aditivos	0-5%

Tinta de huecograbado	
Pigmento/colorante	0-12%
Pigmento diluyente	0-8%
Almidón	1-30%
Resina	1-50%
Disolvente	40-60%
Aditivos	0-10%

Tintas basadas en agua (papel y cartón)	
Pigmento	0-25%
Almidón	1-50%
Barniz basado en agua	1-60%
Cera	0-5%
Disolvente	0-8%
Agua	1-50%
Aditivos	0-5%
Tintas basadas en agua (papel y cartón) - fórmula alternativa	
Pigmento	0-25%
Almidón	1-50%
Emulsión acrílica	1-60%
Agua	1-25%
Monoetilamina	0-4%
Aditivos	10-5%

Tinta basada en disolvente	
Pigmento	0-14%
Resina de tinta	1-40%
Almidón	1-30%
Barniz de nitrocelulosa	1-40%
Aditivos	0-5%
Disolvente	5-40%

ES 2 906 837 T3

Tintas UV	
Pigmento	0-25%
Almidón	1-40%
Monómeros/oligómeros	2-30%
Fotoiniciadores	1-10%
Aditivos	0-5%

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento o de tinta de impresión que comprende uno o más almidones químicamente modificados, seleccionados de almidones injertados, fosfatos de almidón, sulfatos de almidón, carboxilatos de almidón, éteres de almidón, y almidones reticulados, en la que al menos uno de los almidones, o bien tiene un peso molecular medio numérico de menos de aproximadamente 100.000, o bien tenía un peso molecular medio numérico de menos de aproximadamente 100.000 que se ha incrementado hasta más de aproximadamente 100.000 por modificación química.
2. La composición de revestimiento o de tinta de impresión de la reivindicación 1, en la que el almidón tiene un peso molecular medio numérico de menos de aproximadamente 100.000.
3. La composición de revestimiento o de tinta de impresión de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende adicionalmente un colorante.
4. La composición de revestimiento o de tinta de impresión de cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 3, en la que al menos uno de los almidones es una maltodextrina, o al menos uno de los almidones es material sólido de jarabe de maíz, o
al menos uno de los almidones es soluble en agua fría, o
al menos uno de los almidones está gelatinizado, o
al menos uno de los almidones es un éster de almidón.
5. La composición de revestimiento o de tinta de impresión de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende además un polímero o copolímero acrílico soluble en agua.
6. La composición de revestimiento o de tinta de impresión de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que al menos uno de los almidones tiene una equivalencia de dextrosa (DE) en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50, o
en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 30, o
en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 20.
7. La composición de revestimiento o de tinta de impresión de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que al menos uno de los almidones es soluble o dispersable en un disolvente o en una mezcla de disolventes con un parámetro de solubilidad mayor que aproximadamente 14 MPa^{1/2}, o
mayor que aproximadamente 29 MPa^{1/2}, o
de aproximadamente 14 a aproximadamente 29 MPa^{1/2}, o
de aproximadamente 17 a aproximadamente 26 MPa^{1/2}.
8. La composición de revestimiento o de tinta de impresión de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición está basada en disolventes.
9. La composición de revestimiento o de tinta de impresión de cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 8, en donde la composición es curable por radiación.
10. La composición de revestimiento o de tinta de impresión de cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 7, en donde la composición está basada en agua.
11. La composición de tinta de impresión o de de la reivindicación 3, en la que el colorante está presente en la cantidad de aproximadamente 2-20% en peso y el almidón está presente en la cantidad de aproximadamente 1-30% en peso.
12. Un método de impresión, que comprende aplicar una composición de revestimiento o de tinta de impresión como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-11 sobre un sustrato mediante el uso de un procedimiento de impresión para formar un sustrato impreso.
13. El método de la reivindicación 12, en donde el procedimiento de impresión es uno del grupo que consiste en flexografía, serigrafía, huecogrado y litografía.
14. El método de la reivindicación 12 o la reivindicación 13, en donde el sustrato es uno del grupo que consiste en papel revestido o sin revestir, cartón, toalla, sustrato de tejido, o el sustrato es uno del grupo que consiste en una película de plástico o un sustrato no tejido.

15. El método de cualquiera de la reivindicación 12 a la reivindicación 14, en el que el sustrato impreso cumple o sobrepasa la tasa de biodegradación que se especifica en las normas ASTM D6400-99 o ASTM D6868-03, o el sustrato impreso es compostable según los patrones especificados en la norma ASTM D6400-99 o ASTM D6868-03.
- 5 16. Un sustrato o artículo impreso que tiene la composición de revestimiento o de tinta de impresión como se ha definido en cualesquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 11 sobre su superficie.
17. Un sustrato o artículo impreso producido mediante el método que se ha definido en cualesquiera de la reivindicación 12 a la reivindicación 15.