



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 252**

51 Int. Cl.:
C08G 73/02 (2006.01)
B41N 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05808204 .1**
96 Fecha de presentación : **24.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1828282**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.09.2007**

54 Título: **Empleo de polímeros, que presentan grupos amino modificados con grupos ácido, para la obtención de agentes humectadores o de concentrados de agentes humectadores así como en circuitos de agentes humectadores para la impresión por offset.**

30 Prioridad: **26.11.2004 DE 10 2004 057 294**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.03.2011

73 Titular/es: **FLINT GROUP GERMANY GmbH**
Sieglestrasse 25
70469 Stuttgart, DE

72 Inventor/es: **Lorenz, Wolfgang;**
Scholtissek, Martin;
Becker, Heike y
Thiem, Roland

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 355 252 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).

ES 2 355 252 T3

DESCRIPCIÓN

5 Empleo de polímeros, que presentan grupos amino modificados con grupos ácido, para la obtención de agentes humectadores o de concentrados de agentes humectadores así como en circuitos de agentes humectadores para la impresión por offset.

10 La invención se refiere al empleo de polímeros, que comprenden grupos amino que están modificados con grupos ácido, para llevar a cabo la obtención de agentes humectadores para la impresión offset. La invención se refiere así mismo a un procedimiento para llevar a cabo la impresión por medio de la técnica offset, según el cual se emplea un agente humectador, que contiene un polímero, que abarca grupos amino modificados con grupos ácido.

15 En la impresión offset se emplea una placa de impresión, que esencialmente no presenta diferencias de nivel. Por el contrario, los puntos que corresponden a la imagen y los puntos que no corresponden a la imagen de una placa de impresión offset presentan propiedades de humectación diferentes, es decir que presentan áreas hidrófugas y áreas hidrófilas. Una placa de impresión offset abarca usualmente un soporte, que está dotado con un revestimiento hidrófugo adecuado. Sobre los puntos que no corresponden a la imagen se elimina la capa sensible a la luz de tal manera, que se descubre el soporte hidrófilo de la capa. Para llevar a cabo la impresión offset se emplea una tinta de impresión de base oleaginosa. En este caso, las áreas hidrófugas de la placa de impresión pueden ser humedecidas con la tinta de impresión y las áreas hidrófilas no deben ser humedecidas con la tinta de impresión. Detalles más precisos relativos a la tecnología de la impresión offset pueden verse, por ejemplo, en la publicación Römpf-Lexikon "Lacke und Druckfarben", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1998, páginas 167 hasta 170.

25 Para los procesos de impresión se sujeta, por ejemplo, una placa de impresión offset sobre el cilindro impresor. Otros dos rodillos contactan físicamente con el cilindro impresor, el denominado rodillo entintador y el denominado rodillo humectador.

30 Con ayuda del rodillo entintador se transfiere una tinta de impresión, de base oleaginosa, hasta la placa de impresión y el denominado agente humectador es aplicado sobre la superficie de la placa por medio del rodillo humectador. El agente humectador está constituido por agua, en la que están disueltos diversos agentes auxiliares. El agente humectador se prepara, por regla general, por medio de la dilución de un concentrado de agente humectador con agua. En caso dado pueden ser dosificados a continuación, por separado, aditivos adicionales al agua o al agente humectador.

35 El agente humectador tiene como tarea generar una película líquida estable sobre las partes no impresoras de la placa de impresión, que impidan la recepción de la tinta de impresión offset sobre estas partes del molde impresor. En este caso carece de importancia el que en el momento de la aplicación del agente humectador y de la tinta sobre la placa de impresión sean aplicados en primer lugar el agente humectador y a continuación la tinta, con cada vuelta del cilindro portaplanchas, o que esto suceda en un orden de prelación inverso. A partir del cilindro impresor se imprime la tinta aplicada de conformidad con la imagen en primer lugar sobre el denominado cilindro revestido con tela de caucho y, desde éste, se imprime sobre el papel.

40 A partir del rodillo aplicador de la humedad es transferido el agente humectador tanto hasta las áreas impresoras así como también hasta las áreas no impresoras de la placa de impresión. La cantidad del agente humectador transferido puede ser controlada, por ejemplo, por medio de la velocidad del rodillo achicador en el mecanismo humectador. En las áreas no impresoras, el agente humectador se encarga de llevar a cabo la hidrofiliación de las áreas. En las áreas impresoras se forma una emulsión de tinta-agua a partir del agente humectador y de la tinta de impresión.

Un buen resultado de impresión en el caso de la impresión offset depende muy esencialmente de la cantidad de agente humectador que es transferido sobre la placa de impresión.

50 Cuando sea transferida una cantidad insuficiente de agente humectador, entonces las áreas hidrófilas no rechazarán a la tinta de impresión en una cantidad suficiente de tal manera, que incluso las áreas no impresoras son humedecidas al menos en parte con tinta de impresión y, por lo tanto, transfieren hasta el papel tinta de una forma no deseada. El impresor denomina a este fallo de impresión viraje o engrasado. Cuando sea transferida una cantidad excesiva de agente humectador, entonces se emulsionará una cantidad excesiva de agua en la tinta de impresión de tal manera que son influenciadas negativamente las propiedades reológicas de la tinta de impresión. Esto se expresa por ejemplo por medio de una intensidad decreciente del color o por medio de un problema de transferencia de la tinta sobre el cilindro revestido con tela de caucho o sobre el papel.

60 El técnico en la materia denomina "ventana de agua" al área, hasta la que es transferida una cantidad suficiente de agente humectador, con objeto de conseguir el efecto repelente pero que, por otra parte, no sea excesiva. La "ventana de agua" debería ser lo más ancha posible para impresiones estables de tal manera que pequeñas modificaciones del aporte de agua conduzcan ya a perturbaciones en el proceso de impresión, que tengan como consecuencia un desperdicio no deseado de papel.

65 En general, es deseable conseguir una repelencia suficiente con la menor cantidad posible de agente humectador con objeto de evitar una emulsión demasiado marcada de la tinta y una disminución de la intensidad del color que, por ejemplo, acompaña a la misma.

ES 2 355 252 T3

Se conoce el empleo de coloides o de polímeros formadores de película solubles en agua como agentes auxiliares en agentes humectadores. Los coloides formadores de película y los polímeros solubles en agua tienen como tarea favorecer la formación de una película de agua estable sobre la capa no impresora de la placa de impresión, con objeto de que se consiga una calidad de impresión constante durante la impresión y de que en el caso en que se detengan las máquinas pueda continuarse inmediatamente con la impresión sin una cantidad grande de maculatura por la puesta en marcha. Por otra parte, un polímero tal como la goma arábica sirve como protección de las placas contra los deterioros mecánicos durante el almacenamiento y el archivado de las placas impresoras.

La publicación DE 197 19 936 divulga el empleo de goma arábica para llevar a cabo la obtención de agentes humectadores. Las publicaciones EP 1099566 y EP 1099567 divulgan goma arábica, diversos derivados del almidón, alginatos, derivados de la celulosa y sus modificaciones, polietilenglicoles y sus copolímeros, alcoholes polivinílicos y sus derivados, poliácridamidas, ácidos poliácridílicos, copolímeros a base de anhídrido del ácido maleico y polivinilmetiléteres, polímeros a base de ácido estirenosulfónico o de polivinilpirrolidona.

Por otra parte, se conoce el empleo de los derivados de la celulosa tales como, por ejemplo, la carboximetilcelulosa, la hidroxietilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa, la metilcelulosa o las combinaciones de los mismos. A modo de ejemplo se hace referencia a las publicaciones JP-A 02-292092, JP-A 07-125472, JP-A 2003-276357 o JP-A 2004-160869.

De igual modo, se conoce por la publicación DE-A-4401619 y por la publicación US-A-4116896 el empleo de polímeros que portan grupos ácido para llevar a cabo la obtención de agentes humectadores, concentrados de agentes humectadores para la impresión offset así como su empleo en circuitos de agentes humectadores en la impresión offset.

El polímero más extendido para los agentes humectadores está constituido por la goma arábica. La goma arábica es una mezcla de diversos polisacáridos, entre los cuales se encuentran la L-arabinosa, la L-ramnosa, la D-galactosa y el ácido D-glucurónico y se obtiene en forma de resina a partir de la savia de diversos tipos de acacias y de mimosa. Sin embargo, cuando se emplea la goma arábica se requieren cantidades relativamente elevadas de agua, con objeto de conseguir una película de humedad estable sobre la placa de impresión offset. Otros puntos débiles de la goma arábica consisten en sus propiedades espumantes y estabilizantes de la espuma, su fuerte color intrínseco y su solubilidad comparativamente mala. Puesto que se trata de un producto natural, se presenta con una calidad cambiante. La generación y la estabilización de espuma en el agente humectador debe ser incondicionalmente evitada en el momento de la aplicación sobre la placa de impresión para los mecanismos humectadores denominados de escobillas o centrífugos, como los que son empleados frecuentemente para la impresión de periódicos, puesto que, en otro caso, pueden producirse humectaciones irregulares y, por lo tanto, fallos de impresión.

Otros de los polímeros que han sido citados tienen la propiedad negativa de que pueden dejar recubrimientos pegajosos sobre las placas impresoras y sobre el cilindro revestido con tela de caucho. Esto conduce a una acumulación de polvo de papel y de partículas de tinta, lo cual requiere una limpieza regular de las placas impresoras o del cilindro revestido con tela de caucho y significa una pérdida de tiempo en el proceso de impresión. Por otra parte, los polímeros empleados no deben ejercer ningún tipo de influjo perturbador sobre las placas impresoras, especialmente sobre los puntos generadores de la imagen.

Los agentes humectadores para la impresión offset contienen, además de agua, de manera usual una pluralidad de otros agentes auxiliares diferentes, tales como, por ejemplo, sistemas tampón, tensioactivos, agentes desespumantes, biocidas así como inhibidores de la corrosión.

Por otra parte son empleados por regla general alcoholes de cadena corta a modo de agentes auxiliares, de manera especial el isopropanol, el etanol o las mezclas de los mismos. De la misma manera, son empleados glicoléteres de punto de ebullición elevado como substituyentes del isopropanol. Los agentes humectadores pueden contener hasta un 30% en peso inclusive de isopropanol o de otros alcoholes de cadena corta. Entre otras cosas, el isopropanol aumenta la viscosidad del agente humectador; esto facilita la transferencia de una gran cantidad de agua sobre la placa. Por otra parte, el isopropanol contribuye a las condiciones de emulsión estable con ocasión de la emulsión del agua en la tinta de impresión. Desde luego no es deseable, en general, la liberación de disolventes orgánicos en los talleres de impresión. Por lo tanto es extraordinariamente deseable proporcionar un agente humectador, en el que la proporción del isopropanol sea lo más baja posible o incluso que pueda renunciarse por completo al mismo.

La tarea de la invención consistía en proporcionar un agente humectador mejorado para la impresión offset, con el cual pudiese obtenerse una película de agua estable ya con una pequeña transferencia de agua y con el que pudiese reducirse, al menos claramente, la cantidad necesaria de isopropanol o de substituyentes del isopropanol sin empeoramiento de los resultados.

Por lo tanto, se encontró el empleo de los polímeros, que comprenden grupos amino modificados con grupos ácido, para llevar a cabo la obtención de los agentes humectadores para la impresión offset. Por otra parte se encontró un procedimiento para llevar a cabo la impresión con la técnica de offset, según el cual se emplea un agente humectador que contiene un polímero que abarca grupos amino que están modificados con grupos ácido.

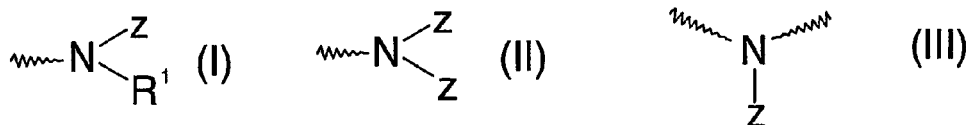
ES 2 355 252 T3

Con relación a la invención debe indicarse en detalle lo siguiente:

Para llevar a cabo la obtención del agente humectador, para el procedimiento de conformidad con la invención, destinado a la impresión offset se emplean polímeros P, que comprenden grupos amino que están modificados con grupos ácido. Los polímeros P pueden estar constituidos por polímeros de cadena lineal o de cadena ramificada.

Los polímeros P también pueden ser empleados para llevar a cabo la obtención de concentrados de agentes humectadores, que son diluidos para su empleo como agentes humectadores, o pueden ser empleados también en circuitos de agentes humectadores.

Los grupos amino, que están modificados con grupos ácido, están constituidos por unidades estructurales de la fórmula general elegida entre los grupos (I), (II) y (III).



Las unidades estructurales pueden ser en este caso una parte de una cadena polímera, como ocurre en el caso de (III), o pueden estar dispuestos en posición lateral o en posición extrema con respecto a la cadena polímera, como ocurre en el caso (I) o (II). Se entenderá por el concepto de “cadena polímera” tanto la cadena principal polímera, es decir la más larga, la cadena que forma el polímero, así como también las ramificaciones más cortas o más largas de la cadena polímera.

La cadena polímera está constituida a partir de átomos de carbono, que están alineados entre sí por medio de enlaces covalentes, pudiendo estar interrumpidas estas cadenas carbonadas, sin embargo, por medio de heteroátomos, especialmente por medio de nitrógeno así como, en caso dado, por medio de oxígeno o de otros grupos funcionales. De manera preferente, la cadena está interrumpida por átomos de N así como, en caso dado, por átomos de O.

El polímero puede abarcar, además de las unidades estructurales (I), (II) y/o (III) así mismo otros grupos funcionales. En este caso puede tratarse, ante todo, de grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios. De la misma manera, pueden estar presentes también otros grupos funcionales, a condición de que no se presenten propiedades negativas con ocasión de su empleo como agente humectador. Deben citarse en este caso de manera especial los grupos éter -O- así como los grupos -OH. Además de los grupos amino y de los grupos amino funcionalizados es preferente que no estén presentes, o al menos de manera esencial, que no estén presentes otros grupos funcionales.

El grupo Z significa una unidad estructural que presenta grupos ácido, y R¹ significa H o significa un resto hidrocarbonado de cadena lineal o de cadena ramificada, que presente de manera preferente desde 1 hasta 20 átomos de carbono, que puede presentar en caso dado también otros substituyentes o heteroátomos. De manera preferente R¹ significa H.

La unidad estructural Z, que presenta grupos ácido, puede abarcar uno o varios grupos ácido R². Ejemplos de grupos ácido adecuados abarcan, de manera especial, los grupos carboxilo -COOH, los grupos de ácido sulfónico -SO₃H y los grupos de ácido fosfónico -PO₃H₂, pero, sin embargo, puede tratarse también de otros grupos ácido. De manera preferente, se trata de grupos -COOH. Los grupos ácido pueden estar presentes en forma de ácidos libres pero, sin embargo, también puede tratarse de sales de los ácidos, de manera especial de las sales de los metales alcalinos y/o de las sales de los metales alcalinotérreos.

Los grupos ácido R² están enlazados con el átomo de nitrógeno por regla general a través de un grupo de enlace X. En este caso, Z presenta, en general, la fórmula -XR²_n, siendo X un resto orgánico de valencia n y siendo n un número natural mayor o igual que 1. De manera preferente n está comprendido entre 1 y 5 y, de manera especialmente preferente, significa 1 o 2.

El resto orgánico X de valencia n puede estar constituido por un resto de cadena lineal o de cadena ramificada, alifático, aromático o aralifático. De manera preferente, se trata de un resto alifático, que comprende desde 1 hasta 10 átomos de carbono, de manera preferente desde 1 hasta 5, de manera especialmente preferente desde 1 hasta 3 átomos de carbono y de manera muy especialmente preferente comprende 1 o 2 átomos de carbono. Son especialmente preferentes los restos orgánicos de valencia 2. Los grupos especialmente preferentes son los grupos metileno o 1,2-etileno.

Ejemplos de unidades estructurales Z preferentes abarcan -CH₂CH₂SO₃H, -CH₂SO₃H, -CH₂CH₂PO₃H₂, -CH₂PO₃H₂, -CH₂COOH, -CH₂CH₂COOH, -CH(COOH)CH₂-COOH, -CH₂CH(CH₃)COOH y -CH₂CH(CH₂COOH)COOH. Las unidades estructurales pueden estar presentes en forma de ácidos libres o incluso en forma de sales tales como, por ejemplo, las sales de los metales alcalinos. Por otra parte pueden estar presentes en forma de sales internas constituidas

ES 2 355 252 T3

por los grupos ácido así como por los grupos amino modificados y no modificados del polímero. Son especialmente preferentes $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ y $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

El número de los grupos amino modificados y/o de los grupos amino no modificados en los polímeros empleados será determinado por el técnico en la materia de conformidad con las propiedades deseadas para el agente humectador. Sin embargo el número debería ser al menos tan grande que los polímeros sean claramente solubles en las concentraciones empleadas en el agente humectador. En general la relación entre los átomos de carbono y los átomos de nitrógeno en el polímero está comprendida desde 6:1 hasta 1,5:1 y es, por ejemplo, aproximadamente de 4:1, sin que la invención deba quedar limitada a este intervalo.

El promedio en peso M_w de los polímeros P que son empleados para llevar a cabo la obtención del agente humectador, será elegido por el técnico en la materia de conformidad con las propiedades deseadas del agente humectador. En general se ha acreditado un peso molecular M_w comprendido entre 500 y 2.000.000 g/mol, de manera preferente comprendido entre 1.000 y 1.500.000 g/mol, de manera especialmente preferente comprendido entre 2.000 y 1.200.000 g/mol y, de una manera muy especialmente preferente, comprendido entre 10.000 y 1.200.000 g/mol y, por ejemplo, con un valor de 50.000 o de 480.000 g/mol. En este caso se determinó el promedio en peso con ayuda de la difracción de la luz.

Los polímeros descritos y su obtención son conocidos en principio. A título de ejemplo puede hacerse referencia en este caso a la publicación EP-A 490 231 y a la publicación WO 97/40087.

Los polímeros P, que son empleados de conformidad con la invención, pueden ser preparados, por ejemplo, llevándose a cabo la funcionalización de los polímeros que presenten grupos amino primarios y/o secundarios por medio de reactivos adecuados. Los grupos amino presentes son transformados en este caso total o parcialmente en unidades estructurales (I), (II) y/o (III). El grado de funcionalización puede estar comprendido entre un 1 y un 100%, de manera preferente se encuentra comprendido entre un 50 y un 100, de manera especialmente preferente se encuentra comprendido entre un 70 y un 100%.

Como material de partida, para llevar a cabo la modificación, pueden ser empleados, en principio, todos los tipos de polímeros que contengan grupos amino. Estos polímeros pueden presentar, además de los grupos amino, también otros grupos funcionales, a condición de que éstos no influyan sobre la modificación y que no tengan efectos negativos.

Como material de partida son adecuados, por ejemplo, las polivinilaminas. En este caso puede tratarse de homopolímeros de vinilamina o también puede tratarse de copolímeros constituidos por la vinilamina y por otros comonómeros. Los comonómeros adecuados son, por ejemplo, los ácidos carboxílicos monoolefínicamente insaturados tales como, por ejemplo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, las vinilamidas tales como la vinilpirrolidona, la vinilcaprolactama, así mismo el vinilimidazol, el acetato de vinilo, las olefinas, el alcohol vinílico, los ácidos vinilsulfónicos y los ácidos vinilfosfónicos. Sin embargo, la cantidad de los comonómeros no debe sobrepasar por regla general el 30% en peso con relación a la cantidad de todos los monómeros. Son preferentes los homopolímeros de vinilamina.

Por otra parte, son adecuadas las polialquileniminas tales como, por ejemplo, la polipropilenimina, la polietilenimina o los copolímeros de propilenimina y de etilenimina. Las polietileniminas son preferentes.

De igual modo, son adecuados los polímeros que contengan grupos amino, que comprendan unidades de polialquilpoliamina, tales como la dietilentriamina, la trietilentetraamina, la tetraetilenpentamina, la pentaetilenhexamina, la diaminopropilenoetilendiamina, la trisaminopropilamina y las polietileniminas, que estén enlazadas entre sí por medio de otros monómeros. A título de ejemplo, las poliamidoaminas pueden ser preparadas por medio del enlazamiento de las citadas unidades de polialquilpoliamina con ácidos dicarboxílicos con 4 hasta 10 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, el ácido succínico, el ácido maleico, el ácido adípico, el ácido glutárico, el ácido subérico, el ácido sebácico o el ácido tereftálico o los derivados de los mismos, tales como, por ejemplo, sus ésteres o sus anhídridos.

De manera correspondiente, pueden ser empleadas las poliéteraminas. Los compuestos de este tipo son conocidos, por ejemplo, por la publicación DE-A 29 16 356. Las poliéteraminas pueden ser obtenidas por medio de la condensación de las citadas unidades de polialquilpoliamina con éteres de clorhidrina a temperaturas elevadas.

De la misma manera, pueden ser empleados polímeros en los que se transforme un polímero de partida adecuado con etilenimina. En este caso se forman copolímeros de injerto, que contienen unidades de polietilenimina. Los materiales de partida adecuados abarcan por ejemplo las poliamidoaminas, las poliéteraminas o las polivinilaminas, que han sido citadas más arriba.

De igual modo, también pueden ser modificados los polímeros que contienen grupos amino como paso previo a su empleo. A modo de ejemplo pueden hacerse reaccionar con agentes de alquilación de tal manera que se alquile una parte de los grupos amino. Un agente de alquilación adecuado es un bromuro de alquilo de la fórmula general R^1-Br , habiendo sido definido al principio R^1 .

ES 2 355 252 T3

Los polímeros P, que son empleados como material de partida, pueden ser además reticulados. En este caso, puede tratarse evidentemente tan sólo de una reticulación parcial. Siempre tiene que quedar remanente una proporción suficiente de grupos amino. El grado de reticulación puede ser elegido por el técnico en la materia de conformidad con las propiedades deseadas del agente humectador, a condición de que no se obtengan propiedades negativas. De manera especial, debería respetarse una solubilidad en agua suficiente del polímero. Por regla general no debería reaccionar más de un 2% de los grupos amino, que están presentes en el polímero de partida, con el reticulante. De manera preferente, con el reticulante está transformada una proporción < 1% de los nitrógenos.

La reticulación se lleva a cabo, por regla general, como paso previo a la modificación como se ha descrito aquí de manera ventajosa. Sin embargo no debe excluirse el que la reticulación sea llevada a cabo en casos especiales sólo después de la modificación.

Como reticulantes son adecuados, por ejemplo, los reticulantes como mínimo bifuncionales, que presenten como grupos funcionales una unidad de halogenhidrina, de glicidilo, de aziridina o de isocianato o que presenten un átomo de halógeno. Ejemplos de reticulantes adecuados abarcan las epihalogenhidrinas tal como, por ejemplo, la epiclorhidrina o los dicloroalcanos α,ω o vecinales, por ejemplo el 1,2-dicloroetano, el 1,2-dicloropropano, el 1,3-dicloropropano, el 1,4-diclorobutano y el 1,6-diclorohexano.

Para llevar a cabo la realización de la invención son especialmente adecuados los reticulantes, que puedan ser preparados a partir de alcoholes como mínimo divalentes. Ejemplos a este respecto abarcan la glicerina, la glicerina etoxilada o propoxilada, la poliglicerina con 2 hasta 15 unidades de glicerina, la poliglicerina etoxilada y/o propoxilada así como los polialquilenglicoles. Los polialquilenglicoles adecuados son, por ejemplo, el polietilenglicol, el polipropilenglicol y los polibutilenglicoles así como los copolímeros bloque con óxidos de alquileo con 2 hasta 4 átomos de carbono. Los pesos moleculares medios (M_w) de los polialquilenglicoles están comprendidos, en general, entre 100 y 6.000, de manera preferente entre 300 y 2.000 g/mol.

A partir de los alcoholes polifuncionales, que han sido citados más arriba, pueden ser obtenidos reticulantes por medio de la reacción con epiclorhidrina, que presenten como mínimo dos unidades de clorhidrina y a partir de estos pueden obtenerse α,ω -bis(epóxidos) por medio del tratamiento con bases. Detalles más precisos relativos a tales reticulantes han sido descritos, por ejemplo, en la publicación US 4,144,123 o en la publicación DE-A 29 16 356. Los α,ω -dicloroéteres, tales como por ejemplo los α,ω -dicloropolialquilenglicoles, pueden ser obtenidos a partir de los citados polialcoholes polifuncionales de conformidad con el procedimiento divulgado en la publicación EP-A 0 025 515.

Por otra parte, son adecuados aquellos reticulantes que contengan grupos isocianatos bloqueados, por ejemplo el trimetilhexametilendiisocianato bloqueado con 2,2,3,6-tetrametilpiperidina-4. Estos reticulantes son conocidos, por ejemplo, por la publicación DE-A 40 28 285. Por otra parte son adecuados los reticulantes que contengan unidades de aziridina a base de poliéteres o de hidrocarburos sustituidos, por ejemplo, el 1,6-bis-N-aziridinohexano.

Evidentemente, también pueden ser empleadas mezclas de varios reticulantes diferentes, a condición de que sean compatibles entre sí. Como reticulantes son empleados, de manera especialmente preferente, las epihalohidrinas, de manera preferente la epiclorhidrina, el α,ω -bis-(clorhidrina)polialquilenglicoléter, el α,ω -bis(epóxido) del polialquilenglicoléter y/o del bisglicidiléter de los polialquilenglicoles.

La reticulación puede llevarse a cabo de conformidad con los procedimientos conocidos por el técnico en la materia. En general, la reticulación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 10 y 200°C, de manera preferente comprendida entre 30 y 100°C. La reacción se lleva a cabo, de manera usual, a la presión normal. Los tiempos necesarios para la reacción dependen de los polímeros, que contienen grupos amino, y de los reticulantes empleados. En general, el tiempo necesario para la reacción está comprendido entre 0,5 y 20 horas, de manera preferente entre 1 y 10 horas. La reticulación se lleva a cabo en general en solución acuosa.

El producto obtenido puede ser aislado o puede ser modificado con los grupos Z directamente, sin etapa de aislamiento.

Los métodos para llevar a cabo la modificación con los grupos Z son conocidos por el técnico en la materia y han sido divulgados, por ejemplo, en la publicación EP-A 490 231 y en la publicación WO 97/40087.

De una manera muy especialmente preferente, los polímeros empleados están constituidos por polímeros solubles en agua, que abarcan grupos amino carboxialquilados. En este caso, puede tratarse de manera especial de grupos carboximetilados o de grupos carboxietilados. Estos grupos pueden ser obtenidos, por ejemplo, por medio de

- a) la reacción de polímeros solubles en agua, que contienen grupos amino, con, al menos, un aldehído y con un cianuro alcalino o con una cianhidrina constituida por un aldehído y por un cianuro alcalino, en solución acuosa (véase por ejemplo la publicación WO 97/40087), o
- b) la reacción de polímeros solubles en agua, que contienen grupos amino, con compuestos α,β -insaturados en el sentido de una adición de Michael (véase por ejemplo la publicación DE 42 44 194). Ejemplos de compuestos

ES 2 355 252 T3

α,β -insaturados adecuados abarcan los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido dimetacrílico, el ácido etilacrílico, el ácido alilacético, el ácido vinilacético, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido metilenmalónico, el ácido oleico, el ácido linolénico así como también el ácido vinilfosfónico y el sulfonato de vinilo.

5

De manera preferente, son empleados polímeros P, que pueden ser obtenidos por medio de la modificación de la polivinilamina y/o de la polietilenimina.

10 Los polímeros P modificados pueden ser aislados después de la modificación y, en caso dado, pueden ser purificados. Puesto que la modificación se lleva a cabo, por regla general, en solución acuosa, será posible también, sin embargo, emplear la solución obtenida del polímero directamente para llevar a cabo la formulación del agente humectador o del concentrado de agente humectador.

15 Por regla general, el disolvente, que es empleado para el agente humectador, está constituido por el agua. Sin embargo, el agente humectador puede contener, así mismo, disolventes orgánicos, miscibles con el agua. En este caso, entran en consideración, de manera especial, los alcoholes de bajo peso molecular monovalentes o polivalentes tales como el metanol, el etanol, el n-propanol, el i-propanol, los glicoles o los glicoléteres o la glicerina. Un componente orgánico preferente es el i-propanol.

20

Sin embargo, la cantidad de tales disolvente adicionales en el circuito del agente humectador no debería sobrepasar, por regla general, del 30% en peso con relación a la cantidad total de todos los disolventes empleados. En caso dado, un concentrado puede presentar también una mayor proporción. La ventaja especial de los polímeros, que son empleados de conformidad con la invención, reside en que la proporción de los componentes orgánicos, es decir ante todo del isopropanol, puede ser reducida claramente frente al estado de la técnica. De manera preferente, la cantidad de disolvente orgánico es menor que un 15% en peso con relación a la cantidad total de todos los disolventes empleados. De manera especial, la cantidad de los disolventes orgánicos volátiles con un punto de ebullición no mayor que 100°C, es menor que un 10% en peso.

30 En una forma preferente de realización de la invención, la proporción del isopropanol es menor que un 10% en peso, de manera especialmente preferente es menor que un 5% en peso, de una manera muy especialmente preferente es menor que un 4% en peso y, por ejemplo, es de un 3% en peso aproximadamente. En otra forma preferente de realización de la invención se trata de un agente humectador que está libre de isopropanol.

35 Evidentemente, también pueden ser empleadas mezclas de varios polímeros P diferentes. La concentración de los polímeros P, empleados de conformidad con la invención, en el agente humectador, será determinada por el técnico en la materia de conformidad con las propiedades deseadas. Por regla general, esta concentración está comprendida entre 10 y 0,05 g/l, de manera preferente está comprendida entre 5 y 0,1 g/l, de manera especialmente preferente está comprendida entre 2 y 0,2 g/l.

40

De manera preferente, serán empleados sólo uno o varios de los polímeros P. Sin embargo, el agente humectador puede comprender también otros polímeros secundarios para llevar a cabo el ajuste fino de las propiedades. Sin embargo, la cantidad de tales polímeros secundarios no debe sobrepasar por regla general un 50% en peso, de manera preferente un 20% en peso, de manera especialmente preferente un 10% en peso con relación a la cantidad total de todos los polímeros empleados. De manera preferente, son empleados únicamente los polímeros P.

45

La elección de tales polímeros secundarios no está limitada, a condición de que el empleo no tenga como consecuencia propiedades no deseadas. Ejemplos de polímeros secundarios adecuados comprenden la goma arábiga, el polietilenglicol de elevado peso molecular, el polipropilenglicol de elevado peso molecular o los polímeros mixtos de etilenglicol y de propilenglicol. El técnico en la materia llevará a cabo una elección adecuada entre los polímeros posibles en principio de conformidad con las propiedades deseadas para el agente humectador.

50

El agente humectador, que es empleado de conformidad con la invención, puede abarcar así mismo adyuvantes y aditivos usuales.

55

En este caso, pueden ser citados de manera especial los sistemas tampón, usuales, para llevar a cabo el ajuste del valor del pH deseado. Ejemplos a este respecto abarcan, en principio, de forma y manera conocidas, los ácidos débiles tales como los ácidos carboxílicos orgánicos, los ácidos hidroxicarboxílicos o el ácido fosfórico en mezcla con sus sales de metales alcalinos, las aminas solubles en agua o los aminoalcoholes.

60

El valor del pH del agente humectador empleado se encuentra usualmente comprendido entre 3 y 9.

Ejemplos de otros aditivos y adyuvantes abarcan:

65

- los tensioactivos y los alcoholes de cadena larga o los dioles para llevar a cabo la reducción de la tensión superficial;

ES 2 355 252 T3

- los glicoles, los glicoléteres y/o la glicerina;
- los agentes desespumantes para reducir la formación de espuma que está provocada por los tensioactivos o por otros ingredientes;
- los biocidas para reprimir o para impedir el ataque por parte de hongos, de bacterias o de levaduras;
- los inhibidores de la corrosión para evitar la corrosión sobre materiales metálicos;
- los formadores de complejos para evitar la precipitación o la formación de depósitos de sales de calcio o de sales de magnesio;
- los aceleradores del secado;
- los solubilizantes elegidos entre el grupo de los sulfonatos de xileno o de los sulfonatos de cumol.

El técnico en la materia llevará a cabo una elección adecuada entre los aditivos y los productos auxiliares, de conformidad con las propiedades deseadas para el agente humectador.

La obtención del agente humectador puede llevarse a cabo de forma y manera sencillas por medio de la formación intensa de la mezcla de los componentes en el disolvente. De manera preferente, en primer lugar se prepara un concentrado de agente humectador, que es diluido sólo más tarde, especialmente sólo poco antes de su utilización, con agua así como, en caso dado, con isopropanol, hasta la concentración de aplicación. El agente humectador se emplea de conformidad con la invención en procedimientos usuales para la impresión offset. Los procedimientos offset usuales abarcan, por regla general, al menos, las etapas siguientes:

- el montaje de una placa de impresión offset sobre un cilindro impresor,
- la puesta en rotación del cilindro impresor,
- la transferencia del agente humectador con ayuda de un mecanismo humectador sobre la placa de impresión,
- la transferencia de la tinta de impresión con ayuda de un mecanismo entintador sobre la placa de impresión,
- la transferencia de la tinta de impresión desde la placa de impresión hasta un cilindro revestido con tela de caucho giratorio, que forma contacto físico con la placa de impresión,
- la transferencia de la tinta de impresión desde el cilindro revestido con tela de caucho hasta un portador de la impresión que pasa por delante del cilindro impresor, formando contacto con el mismo.

Puede tratarse tanto de una impresión offset sobre pliegos así como, también, puede tratarse de una impresión offset sobre banda continua. El presente procedimiento es especialmente ventajoso en el caso de los mecanismos humectadores que tengan tendencia por regla general a formar espuma. Éstos son, por ejemplo, los denominados mecanismos humectadores de escobillas o centrífugos, como los que son empleados frecuentemente en la impresión de periódicos, en la composición en frío.

Los agentes humectadores pueden ser preparados previamente, en caso dado, por medio de un concentrado de agente humectador y, a continuación, pueden ser cargados en el circuito del agente humectador; sin embargo pueden ser dosificados uno o varios polímeros P en el circuito del agente humectador ya cargado, de manera ventajosa en forma de un concentrado del agente humectador.

El empleo, de conformidad con la invención, de los polímeros P modificados, que contienen grupos amino, conduce a claras mejoras. Las placas son humedecidas con seguridad ya con un aporte de agua esencialmente menor de tal manera que puede reducirse claramente la maculatura producida durante la puesta en marcha, cuando se inicia la impresión o después de una interrupción.

Los polímeros citados pueden ser incorporados sin dificultades, de manera especial, en las formulaciones de los concentrados de los agentes humectadores. Estos polímeros no tienen ningún tipo de propiedad formadora de espuma o estabilizante de la espuma. La ventana de agua es mayor que en el caso de los polímeros, que son usuales en el comercio; esto garantiza una mayor seguridad en la producción. Los polímeros P se comportan de forma inerte frente a las áreas impresoras de la placa de impresión. Por lo tanto se garantiza una elevada estabilidad de tiraje de la placa.

ES 2 355 252 T3

Los ejemplos siguientes ilustran la invención con mayor detalle:

Para los ensayos se empleó un concentrado de agente humectador con la receta siguiente:

5

10

15

20

25

30

Componente	Cantidad [% en peso]	Observaciones
Solución polímera (solución al 40 % en agua)	5,0	es decir 2,0 % de polímero
Ácido cítrico	2,0	
Citrato trisódico	3,2	
Glicerina	3,0	
Biocida	3,0	
Agua	83,8	
Suma	100,0	

Ejemplo

35

Se empleó una polietilenimina modificada, que puede ser preparada de conformidad con la rutina siguiente:

40

Se introdujeron en un matraz de cuatro cuellos, con agitador metálico y con refrigerante de reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno, 196 g de polietilenimina (anhidra, $M_w = 25.000$ g/mol (Lupasol® WF, firma BASF AG)) y se diluyeron con 588 g de agua completamente desionizada al 25%. Se calentó bajo agitación hasta 70°C y a esta temperatura se aportaron rápidamente 40 ml de una solución acuosa al 22% de un reticulante. El reticulante es un producto de reacción de un polietilenglicol con un peso molecular medio de 1.500, con epíclorhidrina. Una vez concluida la adición se agitó la mezcla durante 5 horas a 70°C. A continuación se calentó hasta 80°C y a esta temperatura se añadieron, gota a gota, en el transcurso de 3 horas, 263,2 g de ácido acrílico. Una vez concluida la adición se continuó agitando la solución a 80°C durante 1 hora más. Tras el enfriamiento se obtuvo una solución amarillo-anaranjada viscosa del producto con un contenido en materia sólida del 42% (2 h, vacío/120°C) y con un valor K (1% en agua) de 17.

45

La solución obtenida se empleó sin cualquier otra purificación para llevar a cabo la obtención del concentrado del agente humectador.

50 Ejemplo comparativo

En lugar de la polietilenimina modificada se empleó como polímero la goma arábiga (Agum Z, firma Eggen).

55

El concentrado del agente humectador se formó respectivamente por medio de una formación intensa de la mezcla de todos los componentes.

El polímero de conformidad con el ejemplo pudo ser incorporado sin problemas en el concentrado. No se observó ningún problema relativo a la solubilidad ni a la compatibilidad.

60

Por el contrario, la goma arábiga tiene que ser hinchada previamente en agua y a continuación tiene que ser diluida o tiene que emplearse el “polvo instantáneo” de goma arábiga que es comparativamente caro.

65 Ensayos de impresión offset

Los ensayos de impresión se llevaron a cabo en una máquina impresora para la impresión offset de pliegos Heidelberg Speedmaster 74 Z. Como molde de imprenta se empleó una placa de impresión offset positiva, convencional,

ES 2 355 252 T3

usual en el comercio. La impresión se llevó a cabo con una tinta de impresión roja usual en el comercio (K+E Novavit® 2 F 700 Magenta). La cantidad de agente humectador (aporte de agente humectador) se determinó de forma y manera usuales por medio de la velocidad de rotación del rodillo humectador. Las indicaciones cuantitativas se llevan a cabo en unidades relativas (posición del potenciómetro 0 = sin rotación del mecanismo del rodillo humectador, 100 velocidad de rotación máxima ajustable). Cuanto mayor sea el valor, tanto mayor será la cantidad del agente humectador transferida sobre el cilindro impresor.

Los agentes humectadores se prepararon a partir de los concentrados que han sido citados más arriba, de conformidad con la siguiente receta:

Componente	Cantidad
Concentrado de agente humectador	3 % en volumen
Isopropanol	3 % en volumen
Agua, 8° d	94 % en volumen
Suma	100 % en volumen

Determinación del límite inferior de la ventana de agua (denominada “marcha en vacío”)

En primer lugar se determinó el límite inferior de la ventana de agua, es decir aquella cantidad mínima de agente humectador que es necesaria con objeto de que sean humedecidos los puntos hidrófilos de la placa de impresión offset en el momento de la impresión de una manera tan buena como para que estos puntos ya no absorban tinta de impresión y que, por lo tanto, sea posible una impresión correcta.

	Ajuste del mecanismo humectador (posición del potenciómetro)
Ejemplo	17
Ejemplo comparativo	29

Es evidente que el agente humectador de conformidad con la invención con el derivado de polietilenimina provoca una película de agua estable sobre la placa ya con un aporte de agua mucho menor que el del agente humectador de conformidad con el estado de la técnica con goma arábiga.

Contenido en agua sobre la placa en la ventana de agua

En un ensayo de impresión se midieron la cantidad de agua en la tinta, es decir en las áreas hidrófugas, así como sobre la placa, es decir en las áreas hidrófilas. Los valores se midieron con un aparato denominado Graphometric. Este aparato detecta el contenido en agua en relación con un patrón por medio de reflectancia en el infrarrojo próximo NIR.

La placa de impresión offset, que es empleada para el ensayo, presentaba zonas con elevada absorción de tinta así como zonas con baja absorción de tinta. En este caso el concepto de “zona con elevada absorción de tinta” significa que en este área es relativamente grande la proporción de la superficie impresora y que la proporción de superficies no impresoras es relativamente pequeña. A la inversa, en el caso de las “zonas con baja absorción de tinta” es relativamente pequeña en este área la proporción de superficie impresora y es relativamente grande la proporción de superficies no impresoras.

ES 2 355 252 T3

Se determinó respectivamente el contenido en agua en las áreas impresoras en zonas de elevada absorción de tinta así como en zonas de baja absorción de tinta. Por otra parte, se determinó el contenido en agua en las áreas no impresoras sobre la placa contiguas a las zonas impresoras con elevada absorción de agua y con baja absorción de agua.

5

El objeto de una receta de agente humectador consiste en generar una concentración de agua en las áreas no impresoras, que sea suficiente para la marcha en vacío ya con una baja posición del potenciómetro, incluso cuando estas áreas estén rodeadas por zonas con una elevada ocupación de tinta.

10

En las áreas del molde impresor, en las que se encuentren contiguas zonas con una baja ocupación de tinta con respecto a áreas no impresoras, se produce fácilmente una sobreemulsión de la tinta; esto se expresa, además de por una pérdida de pegajosidad y de viscosidad, por medio de una pérdida de intensidad del color. En el presente experimento no hubo ninguna indicación relativa a una pérdida de la intensidad de color con una posición elevada del potenciómetro.

15

Los resultados de la medición están reunidos en detalle en las tablas 1 y 2.

20

(Tabla pasa a página siguiente)

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 1: Valores de medición del ejemplo

Aporte de agua / posición del potenciómetro [unidades relativas]	Concentración de agua en comparación con el patrón				Densidad Vollton	
	Áreas impresoras	Áreas impresoras no con elevada absorción de tinta	Áreas impresoras	Áreas impresoras no con baja absorción de tinta	Áreas impresoras no con baja absorción de tinta	Áreas impresoras no con baja absorción de tinta
17	13,8	8,8	20	8,4	1,63	1,65
20	15,1	11,1	22,3	10	1,64	1,63
23	16,4	13,1	24,4	12,1	1,61	1,59
26	17,7	14,1	26,5	13,8	1,64	1,55
29	19	14,6	28,6	15,3	1,65	1,54

Tabla 2: Valores de medición del ejemplo comparativo

Aporte de agua / posición potenciómetro	Concentración de agua en comparación con el patrón					Densidad Vollton	
	Áreas impresoras Zonas con elevada absorción de tinta	Áreas impresoras Zonas con elevada absorción de tinta	no Áreas impresoras Zonas con baja absorción de tinta	Áreas impresoras Zonas con baja absorción de tinta	no Áreas impresoras Zonas con baja absorción de tinta	Zonas con elevada absorción de tinta	Zonas con baja absorción de tinta
29	13	8,4	19,9	10	1,65	1,61	
32	15,2	13,6	22,6	13,4	1,67	1,60	
35	16,3	16,4	26	17,5	1,63	1,59	
38	17,4	17,8	28,4	19,7	1,65	1,53	
41	18,6	18,5	31,5	21,9	1,63	1,52	

ES 2 355 252 T3

Tanto el ejemplo así como el ejemplo comparativo muestran la tendencia usual, consistente en que, a medida que aumenta el aporte de agua, también puede ser observada una mayor cantidad de agua en la tinta sobre la placa por medio del dispositivo Graphometric.

5 En el caso presente no se continuó aumentando el aporte de agua, una vez que las densidades Vollton habían caído por debajo de un valor de aproximadamente 1,6 y, respectivamente, de 1,52. Con mayores valores de agua se presentaron perturbaciones en la transferencia de la tinta, como consecuencia de que la proporción de agua era demasiado elevada en la tinta.

10 En el caso del empleo, de conformidad con la invención, de los polímeros P se obtiene ya, con un bajo aporte de agua, la cantidad de agua necesaria sobre las áreas no impresoras de la placa (ejemplo 8,8 en el caso del ajuste 17 y ejemplo comparativo 8,4 en el caso del ajuste 29), que es necesario para la “marcha en vacío” de la placa. Por lo tanto, el polímero es capaz de generar ya una película estable sobre la placa con una baja oferta de agua.

15 En las áreas impresoras, con una elevada ocupación de tinta, se encuentra en el ejemplo la misma cantidad de agua en la tinta que en el ejemplo comparativo y de la misma manera son comparables las densidades Vollton.

20 Por el contrario, en las áreas con un bajo aporte de agua se encuentra una mayor cantidad de agua sobre la placa (áreas no impresoras) así como en la tinta, lo cual conduce a una pérdida más pronunciada de la densidad Vollton.

25 Para el impresor es importante disponer de una ventana de agua amplia, con relación al valor de partida (ajuste del potenciómetro). La ventana de agua es grande en el caso del ejemplo con relación al valor de partida del 70%, siendo únicamente del 40% en el caso del ejemplo comparativo.

30

35

40

45

50

55

60

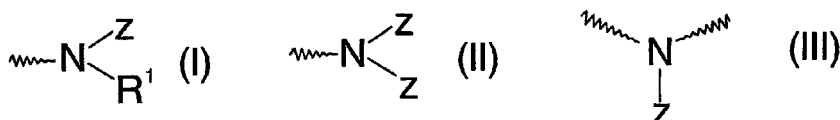
65

REIVINDICACIONES

1. Empleo de polímeros para llevar a cabo la obtención de agentes humectadores o de concentrados de agentes humectadores para la impresión offset, **caracterizado** porque se trata al menos de un polímero P, que comprende grupos amino, que están modificados con grupos ácido.

2. Empleo de polímeros como aditivos para circuitos del agente humectador para la impresión offset, **caracterizado** porque se trata al menos de un polímero P, que comprende grupos amino, que están modificados con grupos ácido.

3. Empleo según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque los grupos amino, que están modificados con grupos ácido, están constituidos por unidades estructurales de la fórmula general elegida entre el grupo formado por



y en las que R¹ y Z tienen el significado siguiente:

R¹: H o un resto hidrocarbonado de cadena lineal o de cadena ramificada, que presenta de manera preferente desde 1 hasta 20 átomos de carbono,

Z: un grupo de la fórmula general -XR²_n, siendo X un resto orgánico de valencia n y siendo n un número natural mayor o igual que 1 y R² significa un grupo ácido elegido entre el grupo formado por -COOH, -SO₃H o -PO₃H₂ y/o sus sales.

4. Empleo según la reivindicación 3, **caracterizado** porque Z significa al menos un grupo elegido entre el grupo formado por -CH₂SO₃H, -CH₂CH₂SO₃H, -CH₂CH₂PO₃H₂, -CH₂PO₃H₂, -CH₂COOH, -CH₂CH₂COOH, -CH(COOH)CH₂-COOH, -CH₂CH(CH₃)COOH, -CH₂CH(CH₂COOH)COOH y/o sus sales.

5. Empleo según la reivindicación 4, **caracterizado** porque Z significa CH₂-COOH y -CH₂CH₂COOH.

6. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque los polímeros P empleados pueden ser obtenidos por medio de la modificación de la polivinilamina y/o de la polietilenimina.

7. Empleo según la reivindicación 6, **caracterizado** porque se trata de una polivinilamina y/o de una polietilenimina reticuladas.

8. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la proporción de los disolventes orgánicos volátiles con un punto de ebullición no mayor que 100°C en el agente humectador es menor que un 15% en peso.

9. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque se trata de un agente humectador que está exento de isopropanol, de etanol o de las mezclas de los mismos.

10. Procedimiento para la impresión por medio de la tecnología offset, que comprende al menos una de las etapas siguientes:

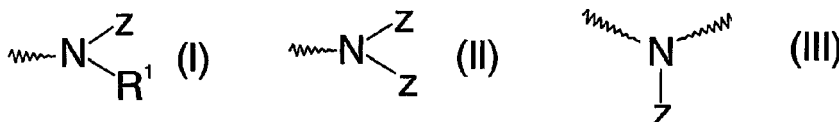
- el montaje de una placa de impresión offset sobre un cilindro impresor,
- la puesta en rotación del cilindro impresor,
- la transferencia del agente humectador con ayuda de un mecanismo humectador sobre la placa de impresión,
- la transferencia de la tinta de impresión con ayuda de un mecanismo entintador sobre la placa de impresión,
- la transferencia de la tinta de impresión desde la placa de impresión hasta un cilindro revestido con tela de caucho giratorio, que forma contacto físico con la placa de impresión,
- la transferencia de la tinta de impresión desde el cilindro revestido con tela de caucho hasta un portador de la impresión que pasa por delante del cilindro impresor, formando contacto con el mismo,

ES 2 355 252 T3

caracterizado porque el agente humectador empleado comprende, al menos

- agua, así como
- al menos un polímero P, que comprende grupos amino que están modificados con grupos ácido.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque los grupos amino, que están modificados con grupos ácido, están constituidos por unidades estructurales de la fórmula general elegida entre el grupo formado por



y en las que R¹ y Z tienen el significado siguiente:

R¹: H o un resto hidrocarbonado de cadena lineal o de cadena ramificada, que presenta de manera preferente desde 1 hasta 20 átomos de carbono,

Z: un grupo de la fórmula general -XR²_n, siendo X un resto orgánico de valencia n y siendo n un número natural mayor o igual que 1 y R² significa un grupo ácido elegido entre el grupo formado por -COOH, -SO₃H o -PO₃H₂ y/o sus sales.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque Z significa al menos un grupo elegido entre el grupo formado por -CH₂CH₂SO₃H, -CH₂SO₃H, -CH₂CH₂PO₃H₂, -CH₂PO₃H₂, -CH₂COOH, -CH₂CH₂COOH, -CH(COOH)CH₂-COOH, -CH₂CH(CH₃)COOH, -CH₂CH(CH₂COOH)COOH y/o sus sales.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque Z significa CH₂-COOH y -CH₂CH₂COOH.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 13, **caracterizado** porque los polímeros empleados pueden ser obtenidos por medio de la modificación de la polivinilamina y/o de la polietilenimina.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque se trata de una polivinilamina y/o de una polietilenimina reticuladas.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 15, **caracterizado** porque la proporción de los disolventes orgánicos volátiles con un punto de ebullición no mayor que 100°C en el agente humectador es menor que el 15% en peso.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 15, **caracterizado** porque se trata de un agente humectador que está exento de isopropanol, de etanol o de las mezclas de los mismos.

18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 17, **caracterizado** porque en primer lugar se prepara un concentrado de agente humectador, que contiene el polímero P y a partir de éste se obtiene el agente humectador por medio de una dilución.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 17, **caracterizado** porque el polímero P se disuelve directamente en el circuito del agente humectador.