

P - 44.009
Dr. IG/sr
P 19 16 931.4

SECCION INICIADA
CLASIFICACION
CO8 CO9
SUBCLASE F D

378080

Memoria descriptiva

378080



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE AG.

entidad / ~~nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Iversstrasse 57, Hamburgo, República
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN AGLUTINANTE
PARA TINTAS DE IMPRENTA" (Clase Internacional CO9d
CO8f)



El presente invento concierne a aglutinantes para tintas de imprenta, especialmente destinados al heliograbado con tolueno.

5 Las tintas de heliograbado están constituidas por una dispersión de pigmento en una solución de aglutinante. Deben tener viscosidades constantes bastante pequeñas. Se desea que produzcan, para duraciones de secado lo más breves que sean posibles, impresiones con brillo elevado y con buena intensidad de coloración.

10 Existe un grupo de aglutinantes a base de colofonia que satisfacen ampliamente estas exigencias. Como se utiliza en calidad de materia prima una sustancia natural cuyas propiedades dependen del origen y de la edad, la composición de estos aglutinantes puede variar a veces con la colofonia que se utiliza. Otro inconveniente de estas resinas se encuentra en el hecho de que están siempre más o menos coloreadas y son susceptibles de oxidación.

20 Por otra parte, el poliestireno oligómero es muy bien soluble y diluible en tolueno. Ofrece, no obstante, los inconvenientes de secarse demasiado lentamente, de humedecer o mojar mal los pigmentos y de fundir a baja temperatura.

25 El invento tiene como meta permitir remediar los inconvenientes mencionados y conducir a tintas de heliograbado de gran calidad.

30 A este efecto, el aglutinante contiene copolímeros de unidades de ácidos carboxílicos como máximo difuncionales, olefinicamente insaturados en las posiciones alfa, beta, y como máximo de C_4 , así como una proporción molar de 50 a 95% de monómeros copolimerizables, olefinica-

378080



mente insaturados de C₂ a C₁₈; los copolímeros, los cuales llegado el caso presentan como componente un telógeno, tienen un peso molecular medio de 400 a 3000 y la suma de los constituyentes es siempre de 100% en proporción molar.

5 Por "unidades" de ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados, se designa tanto los que están libres como sus anhídridos, siempre que estos existan.

Los copolímeros comprenden grupos carboxilo, eventualmente bajo forma de grupos de anhídridos de ácidos carboxílicos. Tienen preferentemente como peso molecular medio uno de 500 a 2000 y, más especialmente, de 600 a 1500. La porción de grupos carboxilo o de grupos de anhídridos correspondientes puede variar. En general, pueden presentarse en promedio 0,08 a 0,9 grupos carboxilo, llegado el caso bajo forma de grupos de anhídridos carboxílicos, por 100 unidades de peso molecular. También es apropiado tomar como constituyente del aglutinante telómeros constituidos de manera predominante por bloques que contienen grupos carboxilo o de anhídridos carboxílicos.

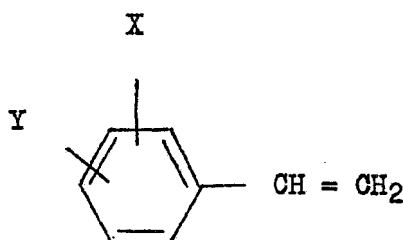
20 Los polímeros citados pueden prepararse por polimerización o telomerización de olefinas, preferentemente monoolefinas y especialmente alfa-olefinas C₂ a C₉, tales como etileno, propileno, butileno, octeno o bien estireno o derivados de este último, tales como los diversos viniltoluenos, alfa-metilestireno, monómeros vinílicos, derivados de los ácidos acrílico o metacrílico, por ejemplo sus ésteres, amidas, nitrilos, vinilpiridina, vinilpirrolidona, compuestos alílicos tales como ésteres o éteres de alilo con ácidos carboxílicos como máximo difuncionales, olefínicamente insaturados, tales como los ácidos acrílico, meta-

378080

31 MAR 1970

crílico, maleico, anhídrido maleico o los semiésteres de ácido maleico y de mono-alcoholes por ejemplo C₁ a C₁₂. Los derivados de los ácidos acrílico o metacrílico son, preferiblemente, polimerizados conjuntamente con anhídrido maleico.

Es particularmente conveniente emplear los copolímeros que contienen, a título de monómero olefinicamente insaturado, una proporción molar de 60 a 75% de un compuesto vinil-aromático de fórmula general:



en que X e Y designan hidrógeno, cloro, bromo o un grupo metilo, con presencia, no obstante, de como máximo un halógeno o un grupo metilo en el núcleo.

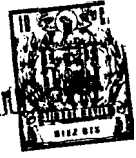
20 Se utilizan preferentemente los telómeros de olefinas y de ácidos carboxílicos, especialmente los de estireno y de anhídrido maleico, cuya proporción molar de ácido/olefina es de 1:0,5 a 1:20 y, preferentemente, de 1:1 a 1:8. Como ejemplos de materias iniciales convenientes, pueden citarse los telómeros siguientes:

25 1) los de estireno y anhídrido maleico, en las proporciones molares 1:1, 2:1, 3:1, 5:1, 8:1,

2) los de octeno y anhídrido maleico, en la proporción molar 1:1,

30 3) los de estireno y ácido acrílico, en la proporción

378080



ción molar 1:1,

4) los de estireno, viniltolueno y anhídrido maleico, en las proporciones molares 1:1:1 a 3:1:2; por ejemplo, 1:1:2, 1:1:1, 3:1:2;

5 prefiriéndose más especialmente los ejemplos citados en 1) y 2).

El copolímero contiene también en general cumeno o cimeno a título de telógeno, así como eventualmente otros telógenos tales como paraxileno o bien los otros xilenos o mezclas de isómeros de xilenos, tolueno, benceno, clorofor-
10 mo, metiletilcetona o diisobutilcetona.

La proporción de telógeno puede constituir aproximadamente 35%, preferentemente 5 a 25%, más especialmente hasta 20% del peso del copolímero. Se puede hacer variar de
15 bastantes maneras su proporción óptima, según el peso molecular deseado para el polímero y el carácter químico del telógeno. Por ejemplo, son bien convenientes los copolímeros cuyo peso molecular medio varía de aproximadamente 600 a 700, y la proporción de telógeno es de aproximadamente 15
20 a 18% en peso, así como aquellos cuyo peso molecular medio varía de aproximadamente 1000 a 1500 y cuya porción ponderal de telógeno llega hasta 5%. En general, para un peso molecular más pequeño, se tendrá una porción de telógeno mayor, y a la inversa.

25 La viscosidad de los copolímeros puede variar dentro de amplios intervalos según su peso molecular. Puede estar comprendida por ejemplo entre aproximadamente 1000 y 3500, preferentemente entre aproximadamente 1500 y 2500 cPo, habiendo sido medida en una solución de tolueno al 50% a
30 alrededor de 20°C.

Los copolímeros apropiados para los aglutinantes

378080



31

considerados pueden prepararse de diferentes maneras, de por si conocidas. En el caso de la copolimerización, por ejemplo en disolventes, que se efectúa habitualmente a una temperatura de reacción superior a 150°C, el disolvente es
5 llevado en general a 170 hasta 220°C. Se le añade a continuación el monómero olefínicamente insaturado, por ejemplo estireno, así como anhídrido maleico y un peróxido a título de iniciador. Se recoge el copolímero formado por precipitación o destilación del disolvente. Se pueden tomar como
10 disolventes los telógenos anteriormente citados.

Es muy conveniente emplear para las tintas de heliograbado copolímeros de estireno y de anhídrido maleico cuyas soluciones pueden prepararse hasta un contenido ponderal de cuerpos sólidos de 50%, por ejemplo en tolueno, y
15 que pueden diluirse al menos en una concentración de 25 a 30% en peso. No obstante, también es posible diluirlas todavía más.

Es necesario que la viscosidad de las soluciones de copolímeros al 40% en tolueno sea bastante pequeña para que se obtengan a la temperatura ambiente, en un vaso normalizado Ford DIN nº 4, duraciones de circulación de 15 a
20 100 segundos. Esto está garantizado si los pesos moleculares medios de los copolímeros se encuentran en el intervalo conforme al invento. Los pesos moleculares medios (medios de número) pueden ser determinados por destilación isoterma.
25

Preferentemente, se tiene interés en tomar para el heliograbado los copolímeros que no solamente tienen una solubilidad y una compatibilidad (diluibilidad) suficientes,
30 sino que al mismo tiempo desprenden el disolvente con

378080



la mayor velocidad que es posible. Es sorprendente que la velocidad de restitución o de devolución del disolvente depende muy grandemente de la proporción de los copolímeros en anhídrido maleico. Cuanto más anhídrido maleico se encuentra allí incorporado, tanto más rápida es la restitución del disolvente. Por lo tanto, es enteramente oportuno utilizar copolímeros de anhídrido maleico con peso molecular medio determinado, indicado según el invento, y con proporciones fijas de anhídrido maleico, según la porción ya mencionada de monómeros olefinicamente insaturados, para un contenido máximo eventual en telógeno de aproximadamente 20% en peso.

Aunque se pueden utilizar perfectamente copolímeros de estireno, especialmente con un contenido muy grande de estireno, por ejemplo en proporción molar de aproximadamente 90%, se obtienen productos mejores en ciertos aspectos con cuerpos o compuestos con proporción menor de estireno; el tiempo de evaporación del disolvente es abreviado considerablemente, por ejemplo por disminución de la porción de estireno, preferentemente a 75 hasta 60% en proporción molar. Otros, entre los compuestos vinílicos o alílicos ya citados, también proporcionan resultados correspondientes.

Los copolímeros utilizados en los aglutinantes de tintas de imprenta se disuelven generalmente con rapidez en caliente en tolueno, formando soluciones transparentes. Estas no ven modificarse su viscosidad en reposo y son insensibles a la oxidación. La fabricación de la tinta de imprenta puede efectuarse, por ejemplo, dispersando finalmente de modo habitual pigmentos en una solución de 20 a 50% de los



5 copolímeros en tolueno. Sorprendentemente, estas solucio-
nes, a pesar de sus elevados índices de acidez, pueden ser
tratadas sin dificultad con los pigmentos, tales como azul
de ftalocianina o pigmentos amarillos dispersados, en mez-
clas que se conservan, mientras que esto ofrecía frecuente-
mente dificultades, hasta ahora, con las resinas con índi-
ces de acidez bastante elevados. Además, se pueden utili-
zar conjuntamente otros disolventes, tales como xileno o
esencia. La concentración de pigmento puede ser entonces de
10 5 a 30% en peso del aglutinante.

Gracias a los aglutinantes conformes al invento,
se tiene la ventaja, con relación a las resinas para tintas
de imprenta a base de colofonia cuyos precios son igualmen-
te interesantes, de fabricar a partir de ellos tintas de
15 imprenta que se secan con más rapidez, mojan o humedecen me-
jor los pigmentos y ofrecen un brillo más elevado. Además,
se puede partir de monómeros puros, químicamente homogéneos,
fáciles de obtener, y llegar en una sola etapa de reacción
a aglutinantes transparentes dotados de buenas propiedades.

20 Los ejemplos que van a seguir harán comprender
bien el modo en que se puede poner en práctica el invento.

Ejemplos 1 a 7 y 10. Se llevan a 200°C 8 kg de xi-
leno en un autoclave de 40 litros. A continuación, se aña-
den, aproximadamente en 60 minutos, de modo dosificado, una
25 solución calentada a 40°C de 2,75 kg de anhídrido maleico
en 5,5 kg de estireno, así como una solución de 250 g de
peróxido de di-ter-butilo en 3,5 kg de xileno a título de
activador. Se deja reaccionar durante 15 minutos más, y des-
pués se elimina por destilación el xileno que actúa como di-
30 solvente y simultáneamente como telógeno. Se obtienen 9,2 kg

378080



de copolímero con un equivalente de 346 de anhídrido malei-
co, con peso molecular medio de aproximadamente 1200 y con
punto de fusión de 106°C, medido por el método capilar (ejem-
plo 1).

5 Se copolimeriza también, por el mismo modo opera-
torio, pero en otras condiciones de peso, estireno, vinil-
tolueno o ambos a la vez, y anhídrido maleico (Ejemplos 2
a 7). El viniltolueno se presenta en forma de mezcla de isó-
meros.

10 Los copolímeros del Ejemplo 10 son preparados co-
mo en el Ejemplo 1 pero, en lugar de xileno, con la misma
cantidad de cumeno a título de telógeno.

15 Ensayo comparativo 8. Se trata de un ensayo tes-
tigo en el que se prepara poliestireno oligómero. Se lle-
van a 200°C 500 ml de cumeno en un autoclave. Se le añade
a continuación en 20 minutos, por bombeo una solución de
4 g de peróxido de di-ter-butilo en 200 g de estireno. Des-
pués de destilación del cumeno, quedan 210 g de poliestire-
no oligómero, cuyo peso molecular es de 1740 y cuyo punto
20 de fusión es de 90°C.

25 Ensayo comparativo 9. Se trata de un ensayo tes-
tigo con una resina fenólica. Se condensa colofonia, por
ejemplo bajo forma polimerizada, con una resina de fenol-for-
maldehído a base de difenilolpropano, condensada en medio
alcalino, y después se esterifica en una gran medida la re-
sina así producida con pentaeritrita. El punto de fusión
del producto, medido por el método capilar, es de 138°C, su
índice de acidez es de 20, su viscosidad, en solución al
50% en tolueno a 20°C, es de 250 a 350 cPo, y es miscible
30 en tolueno en todas las proporciones.

378080

27 JUL 1972



Se han determinado las propiedades de las resinas 1 a 10 en la tabla 1 que sigue:

(vease tabla 1)

5 Para fabricar las tintas de heliograbado con tolueno, se disuelve cada vez 100 g de las muestras 1 a 9 en tolueno. Se homogeneiza esta solución durante 30 minutos en un molino de bolas con 20 g de un pigmento rojo (Pigment Red 53 Lackrottoner ICLIL 20). Se ajusta la duración de circulación en un vaso 10 DIN nº 4 apropiada para la dispersión coloreada, a 17 hasta 20 segundos con un suplemento de tolueno.

23.6.72
MCM

- 10 -

378080



31M

TABLA I

Ejemplo (Proporción molar)	Estireno kg	Viniltolue- no, kg	Anhídri- do malei- co, kg	Compuesto vinílico (% en moles)	Peso molecular (medio)	Punto de fu- sión α C (mé- todo capilar)	Viscosidad cPo. (solución al 50% en tolueno, a 20 α C)
1 (1,9:1)	5,5	---	2,75	65	1200	106	1200
2 (2,6:1)	7,0	---	2,5	72,5	1400	106	156
3 (7,9:1)	7,0	---	0,83	89	2000	87	56
4 (0,95:0,97:1)	2,0	2,3	2,0	66,6	1300	121	975
5 (1,5:0,5:1)	3,0	1,15	2,0	66,6	1250	120	615
6 (4,8:1)	5,0	---	1,0	83	1800	106	142
7 (1,5:1)	---	3,55	3	60	1100	92	1700
8 poliestireno (testigo)	---	---	---	---	1740	90	---
9 resina fenólica (testigo)	---	---	---	---	2000	138	250-350
10 (1,9:1)	5,5	---	2,75	65	1100	105	1000

378080

378080

- 11 -

- 11 -

TABLA I

Ejemplo (Proporción molar)	Estireno kg	Viniltolue no, kg	Anhídri- do malei co, kg	Compuesto vinílico (% en moles)
1 (1,9:1)	5,5	--	2,75	65
2 (2,6:1)	7,0	--	2,5	72,5
3 (7,9:1)	7,0	--	0,83	89
4 (0,95:0,97:1)	2,0	2,3	2,0	66,6
5 (1,5:0,5:1)	3,0	1,15	2,0	66,6
6 (4,8:1)	5,0	--	1,0	83
7 (1.5:1)	--	3,55	3	60
8 poliestireno (testigo)	--	--	--	--
9 resina fenólica (testigo)	--	--	--	--
10 (1,9:1)	5,5	--	2,75	65

378080

31 MAR 1977

Compuesto vinílico (% en moles)	Peso molecular (medio)	Punto de fu- sión °C (mé- todo capilar)	Viscosidad cPo. (solución al 50% en tolueno, a 20°C)
65	1200	106	1200
72,5	1400	106	156
89	2000	87	56
66,6	1300	121	975
66,6	1250	120	615
83	1800	106	142
60	1100	92	1700
--	1740	90	--
--	2000	138	250-350
65	1100	105	1000

- 11 - M¹

378080



Se realiza a continuación un control de impresión.

Para hacer aparecer las ventajas particulares de los aglutinantes considerados según el invento, se mide su proporción de cuerpos sólidos, su ausencia de adherencia en forma de medición de la velocidad de restitución del disolvente y el brillo de las tintas de heliograbado fabricadas con estos aglutinantes, como comparación con un poliestireno oligómero y con una resina fenólica modificada por resinas naturales.

10 Se aplican las tintas de imprenta con una espiral, cada vez en capa húmeda espesa de 36μ sobre un papel comercial recubierto a máquina, cuyo peso de la hoja normalizada DIN A 4 es de 5,4 g.

15 La ausencia de adherencia es evaluada en segundos por contacto con la mano. Se la determina por el intervalo de tiempo en segundos que transcurre entre la aplicación de las tintas y el momento en que ya no se pegan cuando se las toca.

20 Para el ensayo de brillo según Lange con utilización de capas de tinta del mismo espesor (Zeidler-Bleich, "Laboratoriumsbuch für die Lack - und Anstrichmittelindustrie", 1967, página 327, de Wilhelm Knapp, Düsseldorf), se utiliza igualmente la tinta en capas del mismo espesor.

25 La proporción de cuerpos sólidos de las tintas de imprenta (resina y pigmento) es evaluada por simple determinación del residuo en 30 minutos a 150°C . Los resultados están reunidos en la tabla siguiente.

~~378080~~



TABLA 2

Muestras	Ausencia de adherencia, segundos	Brillo según Lange	Proporción ponderal de cuerpos sólidos
1	64	30	41,6
2	95	30	43,4
3	102	32	46
4	86	24	42,1
5	73	25	41,8
6	97	30	43,3
7	68	28	40,4
8 (testigo)	260	32	46,2
9 (testigo)	105	29	40

Las muestras del Ejemplo 10 tienen en lo esencial las mismas propiedades de impresión que las del Ejemplo 1.

Los valores indicados en la Tabla 2 muestran que los copolímeros para tintas de imprenta a base de estireno, viniltolueno o ambos a la vez y de anhídrido maleico tienen un buen brillo y que restituyen con más rapidez su disolvente. Estos productos satisfacen por lo tanto a las exigencias de la industria de las tintas de imprenta, en cuanto a la mayor brevedad posible de las duraciones de evaporación en aire de las tintas, es decir su restitución del disolvente, para un brillo al mismo tiempo elevado.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 2 de abril de 1.969, bajo

378080



el nº P 19 16 931.4 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Procedimiento para la preparación de un aglutinante para tintas de imprenta especialmente para heliograbado con tolueno, caracterizado porque se utilizan copolímeros que han sido preparados a partir de unidades de ácidos carboxílicos como máximo dibásicos, alfa, beta, olefinicamente insaturados, con como máximo 4 átomos de carbono y 50 hasta 95% en moles de monómeros olefinicamente insaturados copolimerizables con 2 hasta 18 átomos de carbono, conteniendo los copolímeros eventualmente un componente telúgeno, teniendo un peso molecular medio de 400 hasta 3000 y ascendiendo la suma de los componentes siempre a 100% en moles.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan copolímeros que en calidad de unidades de ácidos carboxílicos insaturados contienen ácido maleico o sus derivados con grupos carboxilo libres, ácido acrílico o ácido metacrílico o mezclas de ellos.

30 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque se utilizan copolímeros que en calidad de monómero olefinicamente insaturado contienen un hi

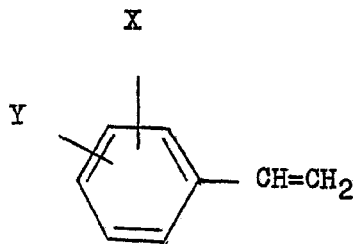
30

21.2.70



drocarburo alifático con 2 hasta 18 átomos de carbono o un compuesto vinilaromático de la fórmula

5



10 en que X e Y significan hidrógeno, cloro, bromo o un grupo metilo, estando presente sin embargo como máximo un halógeno o un grupo metilo en el núcleo.

15 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque se utilizan copolímeros que en calidad de monómero olefinicamente insaturado contienen unidades de estireno y/o de viniltolueno, preferiblemente en una cantidad de 60 hasta 75% en moles.

20 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque se utilizan copolímeros con un peso molecular medio de 500 hasta 2000, especialmente entre 600 y 1500.

25 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque se utilizan copolímeros que contienen además cumeno, cimeno y/o xileno en calidad de telógeno.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque se utilizan copolímeros cuya proporción de telógeno asciende hasta aproximadamente 35, preferiblemente 5 hasta 25% en peso de los copolímeros.

30 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1

21.2.70



hasta 7, caracterizado porque se utilizan copolímeros con un peso molecular medio de 1000 hasta 1500 y con un contenido de telógeno hasta de 5% en peso.

5 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado porque el aglutinante es mezclado además con 5 hasta 30% en peso de pigmentos, referido al aglutinante.

10 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado porque se prepara una solución al 20 hasta 50% de los copolímeros en tolueno, preferiblemente una solución al 40 hasta 50% de copolímeros a base de estireno y/o viniltolueno y anhídrido de ácido maleico en tolueno.

15 11.- Procedimiento para la preparación de un aglutinante para tintas de imprenta.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid,

31 MAR. 1970

P.A.

ALBERTO DE LA ROSA
Por Poder.

21.2.70

AMC/