

403240



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUSCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en l Berlin
65, Müllerstrasse 170-172, y 4619 Bergka
men, Waldstrasse 14 (ALEMANIA); por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RE-
SINA. PARA TINTAS DE IMPRESION, SUSCEPTI-
BLE DE SER REVESTIDA".

Int. Cl. C08G // C09D

-----ooo000ooo-----

5

Objeto del invento es un procedimiento para la pre-
paración de resina para tintas de impresión susceptible de ser
revestida, a base de una resina de poliesteramida modificada,
preparada a partir de cantidades estequiométricas de un ácido
graso polimerizado y etiléndiamina, el cual está caracterizado
porque una pequeña parte de 5 a 20% en equivalentes, de la eti
léndiamina está reemplazada por polialcoholes con al menos tres
grupos hidróxido y/o por hidroxiaminas con al menos tres grupos
funcionales, a saber grupos hidróxido y grupos amino primarios

403240



y/o secundarios.

5 Las poliamidas y las poliesteramidas son empleadas, a causa de sus buenas propiedades para la técnica de impresión, para imprimir láminas de material sintético a base de polietileno y viscosa. Con el fin de comunicar a las láminas impresas determinadas propiedades tales como estanqueidad frente al vapor de agua y a los gases, éstas deben ser revestidas con una segunda lámina, que tenga estas propiedades.

10 Es sabido que los citados aglutinantes para tintas de impresión no pueden ser revestidos, o sólo lo puedan ser de modo insuficiente, dado que los pegamentos desarrollados y utilizados para el revestimiento no se adhieren sobre las películas impresas con poliamida o con poliesteramida. Véase para ello el prospecto del año 1969 de la firma Herberts, Wuppertal-Barmen, "Pegamentos de revestimiento, agentes de imprimación, barnices brillantes para envases flexibles), hoja 3 : "En el caso de utilización de tintas de impresión a base de poliamidas ..., siempre se han de esperar dificultades para la estratificación. Tintas a base de otros aglutinantes pueden ser utilizadas de modo general".

20 Existe, por lo tanto, una necesidad de aglutinantes para tintas de impresión apropiados para ser revestidos, que tengan las buenas propiedades conocidas de las resinas de poliamida.

25 Se ha encontrado ahora que se obtiene una resina para tintas de impresión con una buena adherencia a pegamentos de revestimiento usuales en el comercio, si en una resina



de poliamida a base de un ácido graso polimerizado y etiléndia
mina se reemplaza una pequeña parte de la diamina por un al-
cohol polifuncional con al menos tres grupos hidroxilo. Tam-
bién son apropiadas para ello hidroxiaminas polifuncionales
5 con al menos tres grupos funcionales.

Sorprendentemente, sólo se precisa de una cantidad
muy pequeña de los restantes compuestos hidroxilicos para pro-
vocar en una resina de poliamida para tintas de impresión un
fuerte aumento de la adherencia a los pegamentos de revesti-
10 miento usuales en el comercio.

Así, se encontró que una poliamida modificada de tal
modo con un índice de OH calculado de aproximadamente 4 pro-
porciona buenas propiedades de adherencia. Para la capacidad
de las resinas de poliesteramida de acuerdo con el invento pa-
15 ra ser revestidas carece de importancia si en la poliesterami-
da existen grupos hidroxilo primarios libres o grupos hidroxilo
secundarios libres. Por lo tanto, en la poliamida a base
de un ácido graso dimerizado y etilendiamina se puede reempla-
zar una determinada proporción molar de etiléndiamina bien
20 sea por un polialcohol alifático bien sea por un aminoalcohol
alifático, pudiendo contener estos compuestos tanto grupos hi-
droxilo primarios como también grupos hidroxilo secundarios.

Como ejemplo de polioles alifáticos, que son apro-
piados para la preparación de las poliesteramidas suscepti-
25 bles de ser revestidas de acuerdo con el invento se pueden
citar:

glicerina, trimetilolpropano, butantriol-1,2,4,
hexantriol-1,2,6, alcoholes azúcares tales como

403240



mannita, sorbita, etc.

Como aminoalcoholes son apropiadas di-n-alcanolami-
nas y tri-n-alcanolaminas, di-isoalcanolaminas y tri-iso-al-
canolaminas, tales como por ejemplo di-n-propanolamina y di-
isopropanolamina, tri-n-propanolamina y tri-isopropanolamina,
5 así como diaminas N,N-dietoxiladas o di-propoxiladas. A modo
de ejemplos se pueden citar:

dietanolamina, diisopropanolamina, trietanolamina
o triisopropanolamina, además N,N-bis-hidroxiethyl-
10 trimetilendiamina, $H_2N(CH_2)_3N(CH_2CH_2OH)_2$.

También compuestos, que sólo por reacción con el áci-
do graso dimerizado proporcionan grupos hidroxilo libres, ta-
les como por ejemplo alcohol glicidílico o un diepóxido tal
como por ejemplo la resina epoxídica, que se obtiene por con-
15 densación a partir de difenilolpropano y epiclorhidrina, son
apropiados de igual modo para la preparación de las polies-
teramidas.

El componente diamínico, etiléndiamina, necesario
para las resinas de poliamida de acuerdo con el invento pue-
de contener eventualmente pequeñas cantidades de otras diamí-
20 nas, tales como por ejemplo propiléndiamina-1,2, 1-amino-3-
aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano o 4,4'-diamino-3,3'-
dimetildiciclohexilmetano.

El ácido graso dimerizado utilizado para la prepe-
ración de las resinas de poliamida de acuerdo con el invento
es preparado, de acuerdo con procedimientos ya conocidos, por
25 medio de polimerización de radicales o polimerización iónica



ó por medio de polimerización térmica. En calidad de sustancias de partida para la polimerización entran en consideración ácidos grasos naturales monoetilénicos o polietilénicos y eventualmente también saturados, o ácidos grasos monoacetilénicos o poliacetilénicos. La polimerización se lleva a cabo preferiblemente con catalizadores, especialmente arcillas. El polímero resultante contiene, además de ácido graso dimerizado, también cantidades variables de ácidos grasos monómeros y trimerizados. El ácido graso dimerizado puro puede ser recuperado por destilación.

La preparación de las resinas de poliámda de acuerdo con el invento se puede llevar a cabo de manera de por sí conocida mediante reacción de la etiléndiamina y del componente de poliol con el ácido graso dimerizado y el ácido monocarboxílico a temperaturas de condensación entre 180 y 250°C, especialmente a 230°C.

Sin embargo, si se utilizan componentes que contienen grupos epóxido, la preparación se lleva a cabo ventajosamente por medio de una condensación en 2 etapas. En la primera etapa, el ácido graso dimerizado es hecho reaccionar con componentes que contienen grupos epóxido, siendo suficiente la duración de reacción de aproximadamente 2 horas a 200°C. Después de esto se enfría hasta aproximadamente 150°C y se añade de la cantidad calculada de diamina. La ulterior condensación se efectúa tal como se describe arriba.

Habitualmente, para la preparación de resinas de poliámda para tintas de impresión a base de un ácido graso dimerizado se utilizan cantidades equivalentes de etiléndiamina.

403240

27 MAY 1972



5 Con los productos de acuerdo con el invento, por el hecho de reemplazar 0,05 - 0,1 moles de la diamina ya se obtiene una susceptibilidad de las películas impresas para ser revestidas. Estas cantidades de compuestos polihidroxílicos no ejercen en este caso ninguna influencia desventajosa sobre las propiedades para la impresión de las resinas resultantes. Desde luego, en ciertos casos el punto de reblandecimiento puede disminuir limitadamente; no obstante, desde el punto de vista de la técnica de impresión se conserva en su valor el punto de bloqueo, 10 muchísimo más importante. El brillo de la imagen impresa así como la cesión de disolvente por la solución de tinta de impresión también se conservan en toda su extensión.

13 Si con las poliamidas modificadas, de acuerdo con el invento se imprime una lámina de viscosa y sobre ésta se aplica como revestimiento, por medio de un rodillo para revestimiento, una lámina de polietileno mediante un pegamento para revestimiento usual en el comercio a base de un poliesteruretano, y se comparan las resistencias a la separación con las de una lámina compuesta producida de igual modo, la cual, no obstante, en lugar del aglutinante para tintas de impresión 20 de acuerdo con el invento, contiene un aglutinante de poliamida para tintas de impresión usual en el comercio, a base de un ácido graso dimerizado y etiléndiamina, se comprueba el siguiente resultado:

25 La lámina revestida preparada utilizando conjuntamente la poliamida de acuerdo con el invento muestra, dependiendo del pigmento de la tinta de impresión, resistencias a la



separación que se encuentran entre 100 p/cm y 220 p/cm. La medición comparativa no demuestra, por el contrario, en general ninguna adherencia. En algunos pocos casos se observan resistencias a la separación que se encuentran por debajo de 100 p/cm.

5

EJEMPLO 1

360 g de ácidos grasos de aceite de tall dimerizados con la siguiente composición:

| | | |
|----|---|--------|
| | ácidos grasos monómeros | 7,9 % |
| | ácidos grasos dimerizados | 73,7 % |
| 10 | ácidos grasos trimerizados y polimerizados en mayor grado | 18,4 % |

son mezclados con 40 g de ácidos grasos de aceite de tall monómeros, 38,03 g de etiléndiamina (0,9 equivalentes) y 9,41 g de trimetilolpropano (0,15 equivalentes), y la mezcla de reacción es calentada a 230°C bajo nitrógeno durante 2 horas. La temperatura de reacción de 230°C es mantenida durante 4 horas. Durante las dos últimas horas se aplica un vacío de 20 Torr, con el fin de completar la condensación total. El producto muestra un punto de reblandecimiento (de bola y anillo, de acuerdo con la norma DIN 1995) de 103°C, un punto de bloqueo de Kofler de 96°C y una viscosidad en fusión de 17 poises a 160°C. El índice de amina es de 6,0 y el índice de acidez es de 6,2.

20

EJEMPLOS 2 a 7

véase la siguiente tabla. Se llevaron a cabo de acuerdo con el Ejemplo 1.

403240

21



EJEMPLO 8

370 g de ácidos grasos de aceite de tall dimerizados con la
composición indicada en el Ejemplo 1 son mezclados con 30 g
de ácidos grasos de aceite de tall monómeros y 26 g (0,1 equi
5 valentes) de una resina epoxídica líquida a base de difenilo
propano con un índice de epóxido de 0,54 y son calentados a
200°C en 45 minutos. La carga es mantenida durante 3 horas a
esta temperatura y después de esto es enfriada a 70°C. Después
de la adición de 38 g de etiléndiamina se calienta en 60 minu
10 tos a 230°C y se mantiene durante 2 horas a 230°C. Durante la
última hora se aplica un vacío de 20 Torr para la mejor conden
sación total.

La resina obtenida tiene un punto de reblandecimien
to de bola y anillo de 100°C, un punto de bloqueo de Kofler
15 de 92°C y una viscosidad de 23 Poises a 160°C.

Determinación del punto de bloqueo de Kofler

La resina finemente molida con un tamaño de granos de
200 a 300 μm es esparcida sobre el banco de Kofler. Después de
90 segundos se barre la resina con un pincel plano. El límite
20 de temperatura, en el cual las partículas de resina esparcidas
ya no pueden ser barridas, es designado como el punto de blo
queo de Kofler.

| Ejemplo | Acidos grasos de aceite de tall | | Etilendiamina | | Poliol o hidroxiamina | | B+A | Punto de bloqueo de Kofler | Viscosidad en función a 160°C |
|---------|---------------------------------|-----------|---------------|--------------|-----------------------------|--------------|-------|----------------------------|-------------------------------|
| | Poli-merizados | Monómeros | g | Equivalentes | | Equivalentes | | | |
| 1 | 360,0 g | 40,0 g | 38,03 | 0,9 | 9,41 g de trimetilolpropano | 0,15 | 103°C | 96°C | 17 P |
| 2 | 370,0 g | 30,0 g | 38,03 | 0,9 | 12,76 g 1,2,6-hexantriol | 0,2 | 101°C | 94°C | 33,8 P |
| 3 | 370,0 g | 30,0 g | 38,03 | 0,9 | 6,46 g de glicerina | 0,15 | 108°C | 94°C | 28,8 P |
| 4 | 348,0 g | 52,0 g | 38,03 | 0,9 | 7,38 g de dietanolamina | 0,15 | 105°C | 92°C | 28,9 P |
| 5 | 370,0 g | 30,0 g | 38,03 | 0,9 | 12,79 g de d-sorbita | 0,3 | 105°C | 95°C | 30,2 P |
| 6 | 370,0 g | 30,0 g | 38,03 | 0,9 | 10,48 g de trietanolamina | 0,15 | 104°C | 97°C | 28,1 P |
| 7 | 370,0 g | 30,0 g | 38,03 | 0,9 | 7,62 g 1,2,4-butantriol | 0,15 | 102°C | 98°C | 27,3 P |
| 8 | 370,0 g | 30,0 g | 38,03 | 0,9 | 26 g de resina epoxídica | 0,2 | 100°C | 92°C | 23 P |

27



403240

B + A = punto de reblandecimiento de bola y anillo.



----- N O T A -----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

5 1.- Procedimiento para la preparación de resina para tintas de impresión, susceptible de ser revestida, a base de una resina de poliesteramida modificada, preparada a partir de cantidades estequiométricas de un ácido graso polimerizado y etilendiamina, caracterizado porque una pequeña parte, de 5 a 20% en equivalentes de la etilendiamina, es reemplazada por polialcoholes con al menos tres grupos hidróxido y/o por 10 hidroxiaminas con al menos tres grupos funcionales (es decir grupos hidróxido y grupos amino primarios y/o secundarios), pudiendo los polialcoholes y/o las hidroxiaminas, además de ello, emplearse en un exceso de 5 a 20% en equivalentes (referido al polialcohol o a la hidroxiamina).

15 2.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINA PARA TINTAS DE IMPRESION, SUSCEPTIBLE DE SER REVESTIDA.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 de Mayo de 1.972

CARLOS FERNANDEZ CANDELAS
P. P.