

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

ES	11 21	NUMERO 478.830	A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 21-Marzo-1.979	

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		11407/78	22-3-78		Gran Bretaña
		41740/78	24-10-78		" "

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08F 8/10 // C09D 11/10		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA RESINA MODIFICADA CON CARBOXILO"

71	SOLICITANTE (S)	(G.B. 11407/78 & 41740/78)
	EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY	

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	200 Park Avenue, Florham Park, Nueva Jersey 07932, Estados Unidos de América

72	INVENTOR (ES)
	Alberto Malatesta

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-71.451)

MCS/.

1 La presente invención se refiere a un procedi-
miento para obtener resina de petróleo modificada adecua-
da para usar como una resina para tintas de imprenta, en
especial para impresión en offset, describiéndose también
5 tintas de imprenta que contienen la resina de petróleo
modificada. Pueden obtenerse resinas de petróleo median-
te polimerización de Friedel-Krafts o polimerización tér-
mica de fracciones de carga obtenidas del refinado del
petróleo. Se ha propuesto que ambos tipos de resinas pue-
den ser usados como materias primas para la producción de
10 resinas para tintas de imprenta. En todos los casos la re-
sina es modificada para usar en las tintas y los presentes
inventores están relacionados con resinas obtenidas median-
te polimerización térmica ya que éstas poseen, en general,
15 un mayor grado de insaturación.

Se ha propuesto, y constituye una práctica co-
mún, usar resinas de petróleo polimerizadas térmicamente,
modificadas, como resinas para tintas de imprenta en tintas
de imprenta para rotograbado. Por ejemplo, la Patente del
20 Reino Unido 1369370 describe la preparación de una resina
modificada tal y las propiedades que se requieren de una
resina para que sea adecuada para tintas para rotograbado.
Según se ha mencionado en la Patente 1369370 anterior, las
resinas para tintas deben ser solubles en disolventes ta-
25 les como tolueno, para dar soluciones de viscosidad compren-
dida entre 100 y 500 centipoises. Los requisitos para tin-
tas de imprenta para offset son diferentes ya que las tin-
tas para offset usan disolventes de punto de ebullición mu-
cho mayor y se requieren viscosidades de hasta alrededor
30 de 300 poises o mayores.

El proceso offset es asimismo muy diferente del proceso de rotograbado y en el proceso offset ciertas zonas de la placa de impresión se hacen receptoras a la tinta de imprenta y ciertas partes receptoras al agua. En el proceso de impresión la placa se recubre primeramente con agua de modo que el agua es retenida solamente en aquellas zonas receptoras al agua y después se recubre con tinta de modo que la tinta es retenida solamente en aquellas partes de la placa receptoras a la tinta.

Por consiguiente, la placa de impresión contiene zonas de tinta adyacentes a zonas de agua y para obtener una buena impresión es importante que el límite entre las dos zonas esté claramente definido y que ni el agua ni la tinta puedan emigrar a través del límite, ya que esto puede manchar la impresión. Las resinas de petróleo modificadas que han sido propuestas hasta la fecha como resinas para tintas, para impresión en rotograbado, están modificadas con compuestos polares, frecuentemente ácidos y anhídridos carboxílicos, y pueden contener una cantidad significativa de grupos carboxilo libre o grupos anhídrido, algunos de los cuales, como en la Patente del Reino Unido 1369370, están neutralizados con sales metálicas. Sin embargo, en todas estas técnicas la presencia de los grupos polares libres o el catión metálico hace que la resina, y por tanto la tinta de imprenta, sea hidrófila y por consiguiente inadecuada para usar en impresión en offset.

La Memoria Descriptiva de la Patente del Reino Unido 1379037 y la Solicitud de Patente Holandesa 7514901 describen resinas que pueden ser usadas como aglutinantes en tintas de imprenta para offset. Ambas técnicas requie-

ren la esterificación de resinas modificadas con carboxilo, lo que no sólo es una operación adicional costosa sino que en algunos casos no proporciona una resina satisfactoria para usar en tintas de imprenta para offset. El procedimiento de la Solicitud de Patente Holandesa 7514901 que
5 usa una mezcla de ácidos y esterificación con un poliol, es complicado y costoso.

Las Memorias Descriptivas de las Patentes del Reino Unido 1379037, 1437966 y 1492701, y las Patentes de Estados Unidos 3984381 y 4002585, así como la Solicitud de Patente Holandesa 7514901, se refieren también a la producción de resinas para tintas, para impresión en offset, mediante grupos carboxilo. En estas técnicas por lo menos algo del ácido que se hace reaccionar con la resina y que contiene insaturación, es un ácido insaturado L-B que conduce a una reacción "eno" y grupos carboxilo en la resina tratada que son neutralizados antes de que la resina sea usada como resina para tinta.
10
15

Se ha encontrado ahora que puede obtenerse una resina satisfactoria para usar en impresión en offset, mediante modificación electrófila con carboxilo de una resina de petróleo sin necesidad de reacción subsiguiente de la resina modificada.
20

Por consiguiente, la presente invención proporciona una resina de petróleo libre de metal, modificada con carboxilo, que comprende una resina obtenida mediante polimerización térmica de una fracción de carga que contiene ciclopentadieno y/o metilciclopentadieno y/o derivados de los mismos, teniendo dicha resina un índice de acidez inferior a 10, conteniendo de 1% en peso a 5% en peso de oxí
25
30

geno y un punto de reblandecimiento comprendido entre 120°C y 200°C.

Se ha descubierto que las resinas de la presente invención son especialmente útiles para resinas para tintas, para tintas de imprenta para offset. La modificación con carboxilo de la resina asegura una buena retención del pigmento al tiempo que el bajo índice de carboxilo y la ausencia de cationes metálicos hace hidrófoba la resina. Las resinas son también solubles en disolventes destilados del petróleo usados frecuentemente en tintas de imprenta para offset, dando soluciones de la viscosidad deseada. La expresión "modificada con carboxilo" se refiere a la reacción de la resina con compuestos que contienen grupos carboxilo pero no requiere que la resina modificada contenga grupos carboxilato libres.

La resina de petróleo de la cual proceden las resinas modificadas de la presente invención, se obtiene mediante polimerización térmica de fracciones de carga que contienen dicitopentadieno, metildicitopentadieno, dicitopentadieno, metildicitopentadienos, ó codímeros de dicitopentadieno-metildicitopentadieno. Por lo general la polimerización térmica se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 150°C y 300°C y la fracción de carga tiene por lo general una concentración de 10 a 90% en peso, preferiblemente de 40 a 80% en peso, de componentes insaturados de los cuales preferiblemente del 50 al 95% en peso son derivados de dicitopentadieno. Otros hidrocarburos tales como los compuestos aromáticos insaturados polimerizables, estireno, viniltolueno, indeno y metilindeno pueden ser añadidos a la fracción de carga para la po-

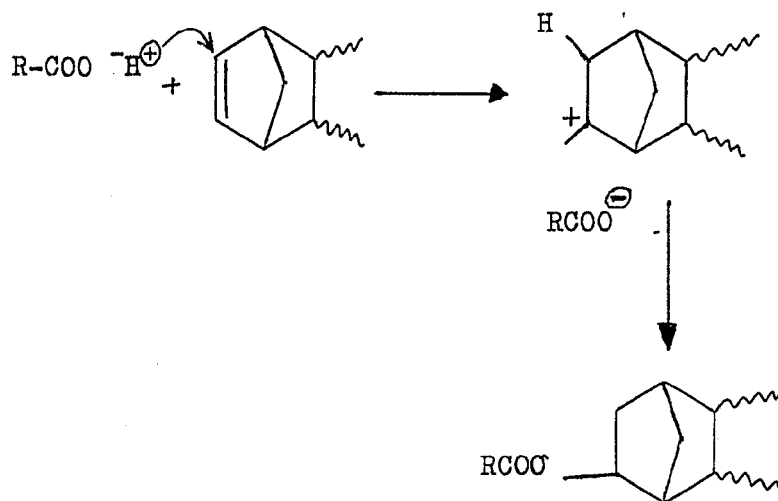
limerización térmica. La presencia del componente aromáti
co en la resina mejora el poder de humectación al usar la
tinta y los presentes inventores prefieren incluir de 1
a 50% en peso, preferiblemente de 10 a 30% en peso, del
5 compuesto aromático insaturado, basado en el peso total
de la fracción de carga.

Las resinas obtenidas mediante tal polimeriza
ción térmica se cree que contienen dos tipos de insatura
ción olefínica, dependiendo la proporción de la insatura
10 ción en cierto grado del contenido de componentes aromá
ticos en la fracción de carga. Las resinas contienen la
insaturación de biciclohepteno, más reactiva, así como
también la insaturación de ciclopenteno, menos reactiva.
Se ha encontrado que para que la resina sea capaz de mo
15 dificación con carboxilo electrófila para proporcionar
las resinas modificadas para impresión en offset, debe con
tener por lo menos 0,1 dobles enlaces por 100 gramos de
resina y, preferiblemente, de 0,1 a 1,5, más preferible
mente, de 0,5 a 1,5 dobles enlaces por 100 gramos de re
20 sina, determinado mediante Espectroscopía de Resonancia
Magnética Nuclear. Estas resinas tienen por lo general un
índice de bromo comprendido entre 60 y 100.

Las resinas preparadas mediante esta polimeri
zación térmica tienen generalmente un punto de reblande
25 cimiento de 90 a 120°C debido a la presencia de oligóme
ros de bajo peso molecular y monómeros sin polimerizar.
Por consiguiente, se prefiere calentar la resina a una
temperatura comprendida entre 200°C y 270°C durante un
periodo de tiempo de 4 a 8 horas después de la polimeri
30 zación térmica, para aumentar el punto de reblandecimien

to a una temperatura entre 140º y 210ºC.

Los lugares de insaturación en la resina, en especial el doble enlace del biciclohepteno, son fácilmente protonados por ácidos tales como ácidos carboxílicos con adición ulterior del anión carboxilato, para proporcionar las resinas modificadas con carboxilo, como sigue:



resultando de este modo la formación de grupo éster.

La modificación electrófila con carboxilo puede ser conseguida con ácidos mono- o poli-carboxílicos, insaturados o saturados, pero cuando se usa un ácido con insaturación etilénica la insaturación no debe ser 1,2 respecto a una función oxígeno de activación, tal como un grupo carboxilo o anhídrido, ya que éstas tienden a sufrir reacciones de adición "eno" con los dobles enlaces del biciclohepteno en vez de la reacción de protonación para producir los compuestos de esta invención. Por tanto los ácidos y anhídridos maleico y fumárico no son adecuados. Sin embargo el uso de ácidos insaturados permite el control de la proporción de insaturación presente en la resina, lo que es especialmente útil cuando las resi-

nas se usan en lo que se conoce como tintas "de fijación rápida" en que la tinta se seca muy rápidamente después de imprimir mediante oxidación por aire de la insaturación en la resina, usando generalmente un catalizador de secado tal como naftenato de cobalto. Mezclas de ácidos saturados e insaturados pueden ser usadas para controlar el secado y asimismo dan resinas de la viscosidad y punto de reblandecimiento deseados. Los ácidos preferidos son los ácidos grasos sintéticos saturados o insaturados tales como los neo ácidos de C_7 y mayores y ácidos mirístico, palmítico, esteárico, oleico, linoleico, y linolénico, y los ácidos naturales tales como ácidos de aceite de tall, ácidos de aceite de linaza, ácidos de aceite de pescado y ácidos de aceite de cártamo.

Las condiciones que deben ser usadas en la reacción del ácido carboxílico y la resina dependen del ácido carboxílico particular usado. Se prefiere, cuando se usan los ácidos grasos vegetales, calentar la resina con el ácido a una temperatura comprendida entre $200^{\circ}C$ y $270^{\circ}C$, preferiblemente entre $200^{\circ}C$ y $250^{\circ}C$, entre 3 y 7 horas, preferiblemente entre 5 y 7 horas. No obstante si se usan ácidos de peso molecular inferior tales como los ácidos de C_7 y C_{10} , entonces deben ser usados temperaturas más bajas y tiempos más cortos.

Se ha encontrado que para que la resina modificada actúe en impresión en offset, debe contener suficiente ácido combinado para que posea un contenido de oxígeno de por lo menos 1% en peso y hasta 5% en peso. Lo más preferible es que la resina modificada contenga de 1% en peso a 3% en peso de oxígeno.

Por lo general, haciendo reaccionar la resina con una cantidad entre el 25% en peso y el 50% en peso, basado en el peso de la resina, del ácido carboxílico, se encuentra que aproximadamente de 10% al 35% del ácido reacciona, lo que por lo general proporciona una resina con un índice de acidez comprendido entre 30 y 45 y no óptimamente adecuado para una tinta de imprenta para offset. Así, cuando la resina modificada tiene un índice de acidez tan alto, se retira ácido libre, preferiblemente mediante destilación en vacío, para reducir el índice de acidez a un valor inferior a 20 y, preferiblemente, inferior a 10. Se prefiere que la resina tenga un índice de acidez comprendido entre 5 y 10 ya que esto proporciona suficiente polaridad para humedecer el pigmento al tiempo que asegura que la tinta permanece hidrófoba.

Por consiguiente, la presente invención proporciona también un procedimiento para la producción de una resina modificada con carboxilo que comprende calentar una resina obtenida mediante polimerización térmica de una fracción de carga que contiene ciclopentadieno y/o metilciclopentadieno y/o derivados de los mismos, con un ácido carboxílico distinto de un ácido carboxílico insaturado L-B, a una temperatura comprendida entre 200°C y 270°C, retirando subsiguientemente ácido libre para reducir el índice de acidez a un valor inferior a 20.

Las condiciones que deben ser usadas para retirar algo de ácido libre dependen de la naturaleza del ácido. No obstante, cuando se usan ácidos que se presentan de modo natural, se encuentra que el ácido puede ser retirado convenientemente calentando a una temperatura de

200°C a 250°C a una presión entre 2 y 5 milímetros de mercurio hasta que se consigue el índice de acidez requerido. Temperaturas inferiores comprendidas entre 160 y 200°C al mismo vacío, se usan para ácidos de peso molecular más bajo.

Se ha encontrado también que pueden obtenerse resinas que tienen el índice de acidez y el punto de reblandecimiento deseados, reduciendo la cantidad de ácido hecho reaccionar con la resina y prolongando el calentamiento, de modo que puede evitarse la retirada de ácido sin reaccionar mediante destilación en vacío subsiguiente. En esta realización de la invención se prefiere hacer reaccionar del 1 al 15 por ciento en peso del ácido con la resina, preferiblemente de 5 a 12 por ciento en peso basado en el peso de la resina. La resina y el ácido se calientan conjuntamente, de preferencia a una temperatura comprendida entre 200 y 280°C, más preferiblemente 220 a 260°C, durante al menos 5, preferiblemente entre 5 y 24, más preferiblemente 10 a 18, horas.

Pueden prepararse tintas de imprenta que usan las resinas de esta invención mediante cualquier método habitual.

Por ejemplo, se prepara primeramente un vehículo de tinta de la formulación siguiente.

Composición del vehículo de tinta.

Resina	5 a 80, preferiblemente 10 a 50
Aceite secante	0 a 100, preferiblemente 10 a 50
Coadyuvante	0 a 10, preferiblemente 1 a 5
Disolvente	El resto, preferiblemente 70 a 150

Total (partes en peso)

100 partes en peso

Estos ingredientes se disolvieron a temperatura ambiente ó a una temperatura elevada (200 a 300°C). La resina puede ser la resina de esta invención sola o en combinación con otras resinas naturales o sintéticas. El aceite secante es, por lo general, aceite de linaza, aceite de Tung o aceite de ricino deshidratado. El coadyuvante puede ser añadido, por ejemplo, para mejorar la capacidad de tratamiento (mediante el ajuste de la viscosidad, elasticidad o plasticidad de una tinta), la capacidad de secado (para mejorar el secado de tintas oleosas o para evitar el "despellajamiento" o espesamiento) o el acabado (por ejemplo para evitar obstrucción, para mejorar la resistencia al añado o para ajustar la densidad de color). Son ejemplos de coadyuvantes adecuados estearato de aluminio y bentonita orgánica. El disolvente es típicamente un destilado de petróleo de tipo hidrocarburo que contiene hidrocarburos de C₁₂ - C₁₆ que hierven entre 210-230°C a 290°C.

El vehículo de tinta así preparado se mezcla con un pigmento en un mezclador y después, la pre-mezcla puede ser amasada posteriormente usando un dispositivo tal como un molino de rodillos, un molino de arena, o un "desgastador" o molino coloidal. Puede usarse cualquiera de los pigmentos convencionales. Se añaden un coadyuvante y un disolvente a la mezcla amasada y se mezclan en un mezclador o molino de rodillos. Recetas típicas para la preparación de tinta son las siguientes:

Vehículo de tinta 40 a 80, preferiblemente 50
a 60

30

10049

Pigmento	10 a 60, preferiblemente 20 a 40
Coadyuvante	0 a 15, preferiblemente 1 a 10
Disolvente	El resto
<u>Total</u>	

5 100 partes en peso

Son ejemplos del coadyuvante un ajustador de la capacidad de tratamiento (por ejemplo, barniz de alta viscosidad, barniz de gel o barniz diluido), ajustador de la capacidad de secado (por ejemplo un desecador o inhibidor) o un ajustador de la capacidad de uso (por ejemplo ceras contra arañazos).

Así, según otro aspecto de esta invención se proporciona una composición de tinta de imprenta que comprende (a) de 5 a 30% en peso de una resina según la invención, (b) de 5 a 30% en peso de un aceite secante, (c) de 20 a 40% en peso de un pigmento, (d) de 0 a 10% en peso de un coadyuvante, y (e) un disolvente que constituye el resto, estando basadas las proporciones de los componentes (a), (b), (c), (d) y (e) en el peso total de la composición.

20 La presente invención se ilustra, pero no se limita en modo alguno, con referencia a los ejemplos siguientes.

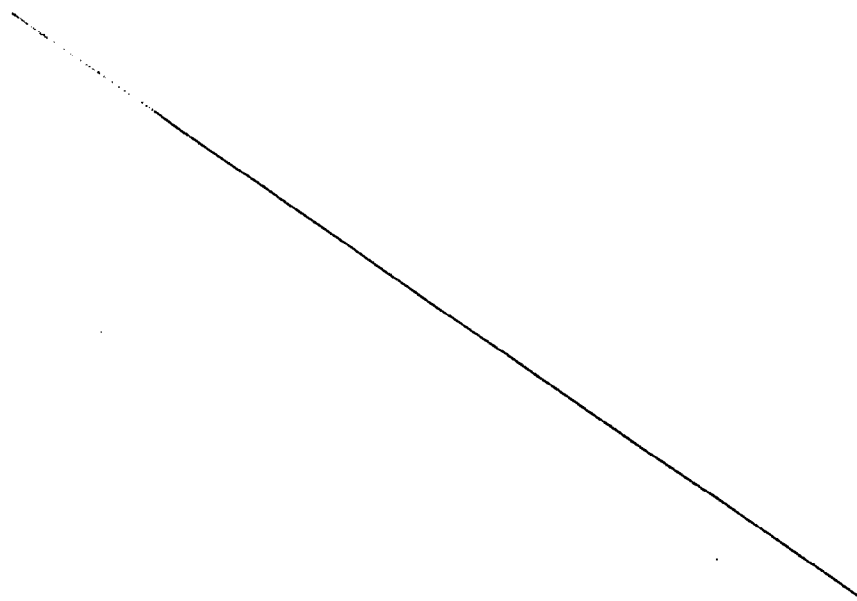
EJEMPLO 1

25 1500 g de una resina de petróleo obtenida mediante polimerización térmica de una fracción de carga de ciclopentadieno concentrado, adquirible comercialmente como "Esco-rez" 8000 que tenía un punto de reblandecimiento (Anillo y Bola) de 90-100°C y de 0,6 a 0,8 dobles enlaces por 100

gramos de resina, medido con un Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear a 90 megahertz y un Índice de Bromo de 60 a 70, se introducen en una caldera de resina llena con nitrógeno, provista de agitador, un termómetro y un condensador de reflujo. La resina se funde bajo nitrógeno y se agita calentando a 250°C durante un periodo de tiempo variable. Durante las primeras cuatro horas de calentamiento se forman por descomposición térmica de la resina, hidrocarburos de bajo punto de ebullición (en su mayor parte ciclopentadieno, isómeros de metilciclopentadienos y sus dímeros y codímeros). Todos ellos refluyen a la caldera hasta que después de las primeras cuatro horas de calentamiento su cantidad disminuye y eventualmente cesa.

Durante este calentamiento el punto de reblandecimiento de la resina aumenta y el contenido de biciclohepteno disminuye en comparación con el contenido de doble enlace del ciclopenteno, y el peso molecular (\bar{M}_n) y la viscosidad aumentan.

El efecto del calentamiento se resume a continuación



Horas de Calentamiento a 250°C	Punto de reblandecimiento (Cap.) °C	M _n	% de bicitclohepteno sobre insaturación total
0	95	550	26
4	118	665	26
5	145	755	24
6	155	815	24
7	172	850	25
8	180	880	22
9	190	-	-
10	200	970	18
11	210	1010	18

420 g de ácidos grasos de Tall oil : (ácido oleico 46%, ácido linoleico 45%, ácido linolónico 4,5%, ácidos no identificados 4,5% (mediante Cromatografía de Gas), Índice de yodo 134, peróxido 130 ppm, Índice de acidez 197), se añaden a 250°C a la resina que ha sido calentada a 250°C durante 7 horas y se calienta durante otras cuatro horas. El índice de acidez de la resina obtenida está comprendido entre 30 y 40, y la resina es inadecuada como resina para tinta de imprenta para offset.

La resina obtenida contiene una cantidad de ácidos grasos sin reaccionar comprendida entre 60 y 90% del ácido de partida. La resina se destila en vacío hasta una temperatura de 250°C y a una presión de 2-5 mm de Hg. La resina recuperada tiene un punto de reblandecimiento final que está en relación con el punto de reblandecimiento de la resina precalentada que se hace reaccionar con el ácido y también el grado de desorción en vacío del ácido en exceso. Los índices de acidez de la resina final están comprendidos entre 10 y 20, los Índices de yodo entre 150 y 170 y el Color Gardner (50/50 en peso, en tolueno) entre 10 y 14.

Resina No.	Puntos de reblandecimiento °C (Capilar)		Indice de Acidez	Indice de yodo	Color Gardner
	Resina precalentada	Resina final			
1	158	164	10	160	12
2	165	153	12,5	-	13
3	174	168	10	166	13
4	179	174	13	160	12
5	185	182	9,5	159	13
6	188	174	17	-	12
7	190	174	17	-	13

Todas las resinas de tintas antes descritas tenían un contenido de oxígeno comprendido entre 1,7 y 2,5 % en peso, determinado mediante microanálisis, y se encontró que eran útiles como resinas para tintas de imprenta para offset.

Las resinas eran solubles (solución al 10%) en los aceites para tintas usados para impresión en offset, tales como los destilados de petróleo de tipo hidrocarburo con números de carbonos comprendidos entre C_{12} y C_{16} y puntos de ebullición, que dependen del uso final (offset, fijación por calor, fijación rápida), comprendidos entre 210 y 330°C, por ejemplo 240°C a 320°C.

46 partes en peso de la Resina 6 se colocaron en una caldera de tinta de barniz provista de un agitador de alta cizalla, juntamente con 36 partes por ciento de un disolvente de tinta de punto de ebullición 230-260°C que contenía aproximadamente 2% de hidrocarburos aromáticos. A medida que la temperatura aumentó a 110-120°C debido a la acción del agitador se añadieron a la mezcla 12 partes en peso de aceite de linaza normalizado a 1,08 poises, juntamente con 0,3 partes en peso de 6 partes de disolventes de tintas. Después de enfriar a temperatura ambiente se mezclaron 62 partes en peso del barniz preparado, bajo condiciones de cizalla, con 20 partes de negro de humo, 8 partes de cera, 6 partes del disolvente de tinta y 2 partes de alcohol tridecílico. La tinta tenía las propiedades siguientes:

Viscosidad Haake 23°C 120 p

Ensayo IGT de capacidad de impresión

Calibración inicial

4

30

10049

	Calibración final	3,5
	Arrancamiento	5
	Brillo	4
	Uniformidad	4,5
5	Intensidad	4,5
	Empañamiento	3,5

Estos valores están leídos en una escala en la que 0 representa "malo" y 5 representa "excelente"

10

EJEMPLO 2

15 Acido graso de aceite de linaza se calentó durante 5 horas a 250°C y después se mezcló 1/2 mol del ácido con un mol de la resina de petróleo tratada por calor usada en el Ejemplo 1, y se continuó calentando durante otras 4 horas.

20 A continuación se destiló el producto a 250°C bajo vacío (2 milímetros de mercurio) obteniéndose un producto final que tenía un índice de acidez de 12, un índice de yodo de 150, un punto de fusión en capilar de 150°C y un contenido de oxígeno de aproximadamente 2% en peso. Aproximadamente 30% de la carga de ácido había reaccionado con la resina.

25 La resina tratada con ácido era soluble en aceites de tintas que se usan para impresión en offset, y eran útiles en impresión en offset.

EJEMPLO 3

30

1500 gramos de la resina usada en el Ejemplo 1

fueron calentados a 200°C y se mezclaron con 420 gramos de ácido neo-decanoico (2 moles de resina por mol de ácido). La temperatura se elevó lentamente hasta 250°C evitando la formación de espuma y se calentó a reflujo durante 4 horas bajo nitrógeno. El producto se destiló en vacío dando una resina final de índice de acidez total de 1, un punto de fusión en capilar de 127°C y un contenido de oxígeno de aproximadamente 2% en peso. Aproximadamente 50% del ácido había reaccionado con la resina.

10

EJEMPLO 4

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3 dando una resina de punto de fusión superior. 1600 gramos de la resina fueron calentados a 250°C durante 7 horas y se añadieron 448 gramos de ácido neo-decanoico, calentando durante otras 4 horas a 250°C. La mezcla se destiló entonces a 250°C y una presión de 2 milímetros de mercurio, obteniendo un material de índice de acidez de 3-4, un índice de yodo de 156, un punto de fusión de 170-180°C y un contenido de oxígeno de aproximadamente 1,8% en peso. Aproximadamente 10% en peso del ácido había reaccionado con la resina.

15

20

El producto era muy adecuado como una resina para tintas de imprenta para offset.

25

EJEMPLO 5

600 gramos de la resina usada en el Ejemplo 1 fueron calentados durante 5 horas a 250°C; se añadieron

30

10049

170 gramos de ácido esteárico y se calentó durante otras 4 a 5 horas a 250°C, y después se destiló a 250°C bajo una presión de 2 milímetros de mercurio.

5 La resina tenía un índice de acidez de 9, un índice de yodo de 138, un punto de fusión en capilar de 160°C, y un contenido de oxígeno de aproximadamente 2% en peso. Aproximadamente 37% del ácido había reaccionado con la resina.

10 El producto era muy adecuado como una resina para tintas de imprenta para offset.

EJEMPLO 6

15 Se mezclaron 1000 gramos de la resina usada en el Ejemplo 1, a temperatura ambiente, con 120 gramos de ácidos grasos de aceite de tall, usando el equipo descrito en el Ejemplo 1. La temperatura se elevó entonces a 250°C y se mantuvo en esta temperatura mientras se agitaba durante 14 horas.

20 La resina obtenida tenía un índice de acidez de 5, un índice de yodo de 162, un punto de fusión en capilar de 135°C, un Color Gardner de 10-11 y un contenido de oxígeno de aproximadamente 1,22% en peso. La resina tenía una perfecta solubilidad en el disolvente de tinta y actuó bien en impresión en offset.

EJEMPLO 7

30 Con el fin de comparación, se preparó una resina modificada según el procedimiento del Ejemplo 1 de la

Patente del Reino Unido 1369370 con la excepción de que la resina de partida fue la usada en el Ejemplo de esta Solicitud de Patente.

5 Después de reacción con óxido de magnesio se on
contró que la resina tenía un índice de acidez de 9, pero cuando se ensayó en la formulación de aceite usada en el Ejemplo 1 de esta Solicitud de Patente, se encontró que la Calibración inicial, el Arrancamiento, la Uniformidad y la Intensidad de la tinta eran insatisfactorios.

10

15

10049

1

- REIVINDICACIONES -

5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para la obtención de una resina modificada con carboxilo, que comprende calentar una resina obtenida mediante polimerización térmica de una fracción de carga que contiene ciclopentadieno y/o metilciclopentadieno y/o derivados de los mismos, con un ácido carboxílico, a una temperatura comprendida entre 200°C y 280°C, y seguidamente retirar ácido libre para reducir el índice de acidez a un valor inferior a 20.

15

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se usa de 25% en peso a 50% en peso de ácido carboxílico, basado en el peso de la resina.

20

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª ó la reivindicación 2ª, en el que la resina y el ácido se calientan durante un período de tiempo comprendido entre 3 y 7 horas.

25

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que el ácido libre se retira por calentamiento a 200°C - 250°C a una presión de 2 a 5 milímetros de mercurio.

30

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se utiliza un ácido carboxílico distinto de

1 un ácido carboxílico insaturado L-B en una cantidad de 1
a 15% en peso, sobre el peso de la resina, y el calenta-
miento se efectúa durante 5 horas por lo menos.

5 6ª.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 5ª, en el que la resina y el ácido se calientan
conjuntamente durante un período de tiempo de 5 a 24 ho-
ras.

10 7ª.- Un procedimiento según una cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que la resina ha
sido preparada mediante polimerización térmica de una frac-
ción de carga que contiene de 50 a 95% en peso de deriva-
dos de ciclopentadieno.

15 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de
las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que la resina contie-
ne de 0,1 a 1,5 dobles enlaces por 100 gramos de la resi-
na.

20 9ª.- Un procedimiento según cualquiera de
las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que la resina tiene
un punto de reblandecimiento comprendido entre 140° y
210°C.

10ª.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 2ª, en el que el calentamiento se efectúa durante un
período de tiempo comprendido entre 6 y 8 horas y el pro-
ducto obtenido tiene un índice de acidez de 5 a 10.

25 11ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION
DE UNA RESINA MODIFICADA CON CARBOXILO".

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

30

06099

1

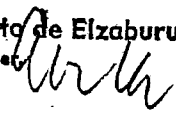
Esta Memoria consta de veintitrés hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12. SET. 1979

5

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder



10

15

20

25

30