



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 277 276**

51 Int. Cl.:

C09F 1/04 (2006.01)

C09D 11/10 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04760315 .4**

86 Fecha de presentación : **21.04.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1618162**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.01.2006**

54 Título: **Resinas naturales acriladas.**

30 Prioridad: **25.04.2003 US 423400**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2007

73 Titular/es: **Sun Chemical Corporation**
35 Waterview Boulevard
Parsippany, New Jersey 07054-1285, US

72 Inventor/es: **Gaudi, Kai-Uwe**

74 Agente: **Morgades Manonelles, Juan Antonio**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Resinas naturales acriladas.

5 La presente invención se refiere a procedimientos de acrilación de resinas de éster de colofonia. La invención se refiere también a resinas de éster de colofonia acriladas y formulaciones de tinta que comprenden dichas resinas.

10 Las resinas, derivadas de productos naturales como por ejemplo ésteres de colofonia se usan ampliamente como vehículos de tintas de impresión en tintas flexográficas y de huecograbado. A menudo, los ésteres de colofonia modificados con maleico exhiben una buena humectabilidad del pigmento, retención del brillo, retención de color y adhesión. Estos ésteres se preparan a partir de colofonia, anhídrido maleico y polioles, tales como, por ejemplo glicerol o pentaeritritol. Para hacer a estos materiales curables por energía, se tienen que enlazar grupos acrílicos a los grupos hidroxilo libres en los ésteres de colofonia. Los grupos hidroxilo en las resinas derivadas de productos naturales están a menudo impedidos estéricamente, por ejemplo debido a los restos voluminosos de colofonia en los ésteres de colofonia. Por lo tanto, la acrilación con ácido acrílico es difícil, debido a que son necesarias condiciones de reacción severas, que a menudo causan una polimerización no deseada de las funciones acrílicas a altas temperaturas, debido a su inestabilidad térmica. De este modo, se requiere la introducción de los grupos acrílicos en condiciones suaves.

20 Existen varios enfoques en la bibliografía para introducir resinas derivadas de productos naturales en materiales curables por energía. En muchas publicaciones, el principio es modificar estos materiales antes de la esterificación para aumentar la reactividad frente a los agentes acrilación. Algunas patentes describen la reacción de una colofonia con epóxidos, por ejemplo, óxido de etileno y reacción posterior con ácido acrílico. Otra patente describe la reacción de colofonia modificada con fumarato con acrilato de glicidilo (Documento JP A-591701650). Estos productos normalmente son compuestos de bajo peso molecular. Aún otra publicación describe la esterificación de ésteres de colofonia modificados con fumarato con acrilato de hidroxietilo a altas temperaturas, por encima de 200°C. (Documento WO 87/04448, véanse Ejemplos 3 y 6). A esa temperatura, existe un riesgo elevado de polimerización de las funciones acrilato incluso en presencia de un inhibidor.

30 La solicitud de Patente Japonesa S58-160313 describe una resina fotocurable que se compone de una resina insaturada modificada con uretano y con colofonia desproporcionada que contiene como componentes aglutinantes (1) 100 partes en peso de una colofonia desproporcionada con un contenido en ácido abiético del 1% (% en peso; lo mismo se aplica a lo que sigue) o menos, (2) de 20 a 100 partes en peso de un isocianato polivalente, y (3) de 10 a 60 partes en peso de un alcohol polifuncional, que tiene uno o más grupos insaturados polimerizables por molécula, y que tiene un valor de hidroxilo de no más de 80. Se puede añadir un diluyente reactivo, tal como un compuesto de acrilóilo o metacrilóilo (que indican compuestos metacrilóilo y/o acrilóilo) o un compuesto que contiene un grupo vinilo.

40 La solicitud de Patente Japonesa S58-160313 describe además un esquema de reacción usado en la formación de la resina fotocurable mediante la esterificación de forma simultánea o sucesiva de cantidades específicas de una colofonia desproporcionada, un ácido carboxílico no resinoso y un alcohol polifuncional. Esta se continúa con una reacción de uretanización la cual se lleva a cabo con un isocianato. Alternativamente, un isocianato se hace reaccionar con un acrilato de hidroxialquilo para formar un isocianato acrilado seguido de la adición de la colofonia desproporcionada. La colofonia desproporcionada referida anteriormente en el presente documento es una colofonia modificada obtenida principalmente, por ejemplo, haciendo reaccionar colofonia con ácido abiético usando un catalizador tal como yodo, azufre, o selenio a una temperatura de 200°C o más elevada, y esta colofonia modificada tiene mayor estabilidad porque contiene menos dobles enlaces conjugados. La razón del grado de desproporción se indica por la cantidad de ácido abiético contenido que es un isómero que tiene dobles enlaces conjugados, tal como ácido palústrico o ácido neoabiético, que se convierte en ácido abiético en el proceso de desproporción. Se ha descrito que el carácter desproporcionado en esta resina debe ser crítico, ya que la presencia de éste aumenta la estabilidad de almacenamiento de la resina fotocurable sin comprometer la fotocurabilidad, aumenta el brillo debido a una mayor afinidad con los pigmentos, aumenta la resistencia a la emulsificación haciendo a la resina más hidrófoba, y hace más fácil limpiar los rodillos de una impresora debido a una mejor solubilidad en hidrocarburos alifáticos, entre otros beneficios.

50 La presente invención proporciona un procedimiento de acrilación de una resina de éster de colofonia que, comprende la preparación de una mezcla de un acrilato de hidroxialquilo y un diisocianato; y la reacción de dicha mezcla con dicha resina de éster de colofonia derivada de un producto natural y que contiene más de un grupo funcional hidroxilo y no es una resina de colofonia desproporcionada.

60 Ahora se ha descubierto sorprendentemente que es posible la introducción de funciones acrílicas en resinas de alto peso molecular derivadas de productos naturales en condiciones suaves. En la presente descripción, las resinas derivadas de productos naturales se definen como resinas que contienen mayoritariamente grupos hidroxilo impedidos estéricamente y, de este modo, tradicionalmente ha resultado ser difícil acrilarlas en condiciones suaves. Los acrilatos de resinas naturales tienen una variedad de usos entre los que se incluyen varias formulaciones de tinta.

65 Los grupos isocianato exhiben generalmente una reactividad mucho más elevada frente a grupos hidroxilo que los derivados de ácido carboxílico. Por lo tanto, la reacción de acrilación se puede llevar a cabo en condiciones mucho más suaves que las habituales. De este modo, funciones hidroxilo fuertemente impedidas estéricamente en resinas se puede acrilar con este procedimiento, lo cual es difícil mediante la acrilación directa con ácido acrílico o acrilatos de hidroxialquilo. El uso de un agente de entrecruzamiento curable por energía en la mezcla de reacción proporciona

una reacción libre de disolvente y evita el uso de un disolvente durante la reacción, el cual es difícil de eliminar posteriormente y no es deseable en mezclas curables por energía. El uso de un agente de entrecruzamiento curable por energía mejora además la densidad de entrecruzamiento, si el producto se cura posteriormente en el proceso de aplicación, comparado con el uso de un diluyente reactivo. Preferentemente, se usan acrilatos de hidroxialquilos superiores debido a sus buenas propiedades toxicológicas cuando se comparan con el acrilato de 2-hidroxietilo, que se usa habitualmente.

Brevemente, según la presente invención, las resinas de éster de colofonia se acrilan mediante una mezcla de acrilatos de hidroxialquilo y diisocianatos. Los acrilatos de hidroxialquilo reaccionan en primer lugar con los diisocianatos, formando un intermedio y, a continuación, los grupos isocianato remanentes del intermedio reaccionan con los grupos hidroxilo de la resina de éster de colofonia, preferentemente a una temperatura de, aproximadamente, 25°C a, aproximadamente, 125°C. De esta manera los grupos acrilato se enlazan a la resina en condiciones suaves. La reacción está libre de disolvente. En el caso de que la viscosidad de la mezcla de reacción sea demasiado elevada, la reacción se puede llevar a cabo en un diluyente reactivo. Sin embargo, se prefiere usar un agente de entrecruzamiento curable por energía líquido, para evitar cualquier disolvente. Son preferentes los acrilatos de hidroxialquilo, respetuosos con el medio ambiente y no tóxicos. Este proporcionará posteriormente a la tinta de impresión que contiene el acrilato de resina de éster de colofonia una excelente resistencia a disolventes, propiedades mecánicas mejoradas y una resistencia a la intemperie destacada, debido a una elevada densidad de entrecruzamiento.

La resina natural usada en la presente invención es una resina de éster colofonia que no está desproporcionada, y contiene más de un grupo funcional hidroxilo. Preferentemente, la resina de éster de colofonia es una colofonia modificada con maleato que se prepara mediante la reacción de una resina de colofonia con anhídrido maleico antes de la acrilación.

En una realización, el diluyente reactivo o agente de entrecruzamiento, el diisocianato, el éster de colofonia y un catalizador se mezclan todos juntos y se calientan a aproximadamente 80-100°C durante varias horas. Como la reactividad de los acrilatos de hidroxialquilo frente al isocianato es más elevada que la del éster de colofonia, el isocianato reaccionará en primer lugar con los acrilatos de hidroxialquilo y, a continuación, con el éster colofonia, de modo que las propiedades de los productos son comparables al proceso en dos etapas descrito anteriormente.

Como se ha indicado anteriormente, la reacción de acrilación se puede llevar a cabo en presencia de un diluyente reactivo curable por energía. Preferentemente, el diluyente reactivo es un acrilato monofuncional. Más preferentemente, el acrilato monofuncional se selecciona del grupo constituido por acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, acilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de adamantilo, acilato de fenoxietilo, acilato de β -carboxietilo, acilato de dicitropentenilóxido, monoacrilato de poli(propilenglicol) y monoacrilato de poli(etilenglicol).

Como se ha discutido anteriormente, la reacción de acrilación se puede llevar a cabo también en presencia de un agente de entrecruzamiento reactivo curable por energía. Preferentemente, el agente de entrecruzamiento reactivo curable por energía es un acrilato multifuncional. Más preferentemente, el acrilato multifuncional se selecciona del grupo constituido por diacrilato de 1,2-etanodiol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol etoxilado, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de bisfenol-A-éter diglicídico, diacrilato de ácido hidroxipiválico neopentanodiol, diacrilato de bisfenol-A-éter diglicídico etoxilado, diacrilato de polietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, triacrilato de glicerol propoxilado, tris(2-acrilato-1-oxietil) isocianurato, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol etoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol.

En el procedimiento de acrilación de la presente invención, la preparación inicial de una mezcla de un acrilato de hidroxialquilo y un isocianato se puede llevar a cabo con o sin la presencia de un catalizador. Los catalizadores típicos son aquellos conocidos en bibliografía como catalizadores eficaces en la reacción de alcoholes con isocianato, por ejemplo materiales de organoestaño, tales como el dilaureato de dibutilestaño.

El acrilato de hidroxialquilo que se usa en el procedimiento de la presente invención puede variar y a modo de ejemplo no limitante se selecciona del grupo constituido por acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 10-hidroxidecilo, acrilato 2-hidroxietilo y acrilato de 2-hidroxipropilo.

El diisocianato que se usa en el procedimiento de la presente invención puede variar y a modo de ejemplo no limitante se selecciona del grupo constituido por toluendiisocianato, difenilometanodiisocianato, hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, xilidendiisocianato y naftalendiisocianato.

Ejemplo 1

Síntesis de Ésteres de Colofonia

Se colocó resina de colofonia (693 g) (Unitol NCY, Lote No. C15-145) en un matraz de 2 l y se agitó en atmósfera de nitrógeno durante 90 minutos a una temperatura de 180°C. A continuación, se añadió anhídrido maleico (63 g,

ES 2 277 276 T3

Huntsman, Lot NQ2170). La temperatura se mantuvo a 180°C durante 15 minutos, a continuación se aumentó a 215°C y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. A continuación, una mezcla de pentaeritritol (144 g, Perstorp) y óxido magnésico (0,60 g, Aldrich) se añadió en pequeñas porciones. Después de que la adición se completara, la temperatura se aumentó hasta 260-270°C y la mezcla de reacción se agitó hasta que el valor ácido disminuyó hasta 30 mg KOH/g.

Ejemplo 2

Se purgó con aire diacrilato de neopentilglicol etoxilado (120 g) y se mezcló con toluendiisocianato (52 g, Mondor TD 80), dilaureato de dibutilestano (0,30 g) y éter monometílico de hidroquinona (0,30 g). A continuación, a esta solución se añadió gota a gota acrilato de 4-hidroxibutilo (65 g) en 20 minutos, mientras la temperatura se aumentó hasta 70°C. La mezcla se dejó agitando durante 3 horas a 70°C. A continuación, se añadió en pequeñas porciones éster de colofonia (83 g), preparado según el Ejemplo 1, finamente molturado, para que no aparecieran grumos. Después de la adición, se incorporó otra cantidad de dilaureato de dibutilestano (0,3 g) y la mezcla se agitó a 80°C, hasta que la señal N-C-O del espectro de infrarrojo desapareció. Esto tardó aproximadamente 2,5 horas. El valor ácido de la resina resultante se midió en 6 mg KOH/g y la viscosidad en 11 Pas a 60°C.

Ejemplo 3

Una mezcla de acrilato de isobornilo (57 g), toluendiisocianato (25 g), dilaureato de dibutilestano (50 mg) y éter monometílico de hidroquinona (50 mg) se purgó con aire. A continuación, se añadió acrilato de 4-hidroxibutilo (31 g) durante un periodo de 20 minutos, mientras la temperatura se aumentó hasta 40°C. La solución se dejó agitando durante 25 horas a temperatura ambiente. A continuación, se añadió en pequeñas porciones éster de colofonia (42 g), preparado según el Ejemplo 1, finamente molturado. El éster de colofonia se disolvió con agitación. A continuación, se añadió dilaureato de dibutilestano (150 mg) y la temperatura se aumentó hasta 65-70°C. La mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura hasta que la señal de NCO a aproximadamente 2260 cm⁻¹ en el espectro de IR desapareció. El valor ácido de la resina resultante se midió en 15 mg KOH/g y la viscosidad en 2,1 Pas a 60°C.

Ejemplo 4

Se disolvió toluendiisocianato (174,0 g, Mondor T 80) en triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (400 g). Se añadieron dilaureato de dibutilestano (1,0 g) y éter monometílico de hidroquinona (0,4 g) y la solución se purgó con aire. A continuación, se añadió gota a gota acrilato de 4-hidroxibutilo (210 g) a la solución durante un periodo de 1 hora. La mezcla se dejó agitando a temperatura ambiente durante toda la noche. A la mañana siguiente, se añadió en porciones éster de colofonia (220 g), preparado según el Ejemplo 1, finamente molturado, de manera que no se formen grumos grandes. Después de que la adición se completara, la mezcla se dejó agitando a 80°C durante 2 horas. El valor ácido de la resina resultante se midió en 8 mg KOH/g y la viscosidad en 1,0 Pas a 50°C.

La presente invención se ha descrito en los términos de las realizaciones preferentes de la misma, pero es aplicable más ampliamente, tal como entenderán los expertos en la materia. El alcance de la presente invención solamente está limitado por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de acrilación de una resina de éster de colofonia, que comprende: preparar una mezcla de un acrilato de hidroxialquilo y un diisocianato; y hacer reaccionar dicha mezcla con dicha resina de éster de colofonia derivada de un producto natural y que contiene más de un grupo funcional hidroxilo y no es una resina de colofonia desproporcionada.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha resina de éster de colofonia es una colofonia modificada con maleato que se prepara por reacción de una resina de colofonia con anhídrido maleico.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha reacción se lleva a cabo en presencia de un diluyente reactivo curable por energía.

4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que dicho diluyente reactivo curable por energía es un acrilato monofuncional.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que dicho acrilato monofuncional se selecciona del grupo constituido por acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, acilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de adamantilo, acilato de fenoxietilo, acilato de β -carboxietilo, acilato de dicitropentenilóxido, monoacrilato de poli(propilenglicol) y monoacrilato de poli(etilenglicol).

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha reacción se lleva a cabo en presencia de un agente de entrecruzamiento reactivo curable por energía.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicho agente de entrecruzamiento reactivo curable por energía es un acrilato multifuncional.

8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho acrilato multifuncional se selecciona del grupo constituido por diacrilato de 1,2-etanodiol, diacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol etoxilado, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de bisfenol-A-éterdiglicídico etoxilado, diacrilato de ácido hidroxipiválico neopentanodiol, diacrilato de bisfenol-A-éter diglicídico, diacrilato de polietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, triacrilato de glicerol propoxilado, tris(2-acrilóil-oxietil) isocianurato, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol etoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol.

9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la preparación de una mezcla de un acrilato de hidroxialquilo y un diisocianato se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que dicho catalizador es dilaureato de dibutilestaño.

11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho acrilato de hidroxialquilo se selecciona del grupo constituido por acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 10-hidroxidecilo, acrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de 2-hidroxipropilo.

12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicho diisocianato se selecciona del grupo constituido por toluendiisocianato, difenilmetanodiisocianato, hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, xilidendiisocianato y naftalendiisocianato.

13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicha reacción se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 125°C.

14. Una resina acrilada preparada según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

15. Una formulación de tinta que comprende la resina acrilada de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.