



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 276 693**

51 Int. Cl.:
C08F 291/00 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)
C09D 11/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00952437 .2**
86 Fecha de presentación : **03.08.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1204686**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.05.2002**

54 Título: **Tinta que comprende copolímeros vinílicos en emulsión con base de azúcar reforzados con resina y métodos de preparación.**

30 Prioridad: **20.08.1999 US 378076**

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: **ECOSYNTHETIX Inc.**
3900 Collins Road
Lansing, Michigan 48910, US

72 Inventor/es: **Cassar, Scott, E.;**
Fishman, David, H.;
McLennan, Ian, J. y
Bloembergen, Steven

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 276 693 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).

DESCRIPCIÓN

Tinta que comprende copolímeros vinílicos en emulsión con base de azúcar reforzados con resina y métodos de preparación.

En general, la presente invención se refiere a composiciones de tinta que comprenden composiciones de polímero en emulsión reforzado con resina que comprenden monómero de vinilo con base de azúcar.

Polímeros en emulsión

Los polímeros en emulsión de alto peso molecular son útiles en la industria de los revestimientos y las tintas. No obstante, la tecnología del polímero en emulsión de alto peso molecular tiene algunos inconvenientes. Los problemas asociados con sistemas de polímero en emulsión de alto peso molecular incluyen problemas de mojado y adherencia, inestabilidad mecánica, inestabilidad a la congelación/descongelación e incapacidad para biodegradarse o ser repulpados.

La patente de Estados Unidos 4.151.143, expedida a Blank, *et al.*, describe una composición de revestimiento de emulsión de polímero exenta de tensioactivo y un método para preparar la misma. La patente de Estados Unidos 4.179.417, expedida a Sunada, *et al.*, describe una composición para pinturas con base de agua que contienen una resina soluble en agua y un polímero dispersable en agua que se emplean como pinturas con base de agua y pueden contener opcionalmente un agente de reticulación. La patente canadiense n° 814.528, expedida el 3 de junio de 1969, describe resina soluble en álcali de bajo peso molecular, fracciones de resina y método para su preparación y purificación. La patente de Estados Unidos 4.820.762 describe polímeros en emulsión reforzados con resina que se crean por adición de una resina de soporte de bajo peso molecular durante el procedimiento de polimerización en emulsión.

Monómeros de vinilo con base de azúcar

La patente de Estados Unidos 5.827.199 describe copolímeros preparados a partir de ésteres de ácido maleico de poliglicósico de alquilo (monómero de azúcar) y monómeros de vinilo). Estos copolímeros soportados en agua contienen unidades de azúcar en su estructura polimérica introducidas por medio del monómero de azúcar bifuncional. Se ha encontrado que los copolímeros acrílicos que contienen alrededor de 10% de monómero de azúcar no interfieren en el reciclado de papel, mientras que los copolímeros que contienen al menos 40% de monómero de azúcar son biodegradables bajo condiciones de compostaje según ASTM D5338 (véase *Adhesives Age* 41(2):24, 1998).

Los polímeros en emulsión reforzados con resina usados en la presente invención proporcionan propiedades mecánicas, físicas y de comportamiento apropiadas cuando se comparan con polímeros en emulsión convencionales y representan un avance en la tecnología de la polimerización en emulsión. Las tintas de la presente invención comprenden nuevos copolímeros y son útiles como tintas, revestimientos de imprimaciones, revestimientos de sobrepresión y productos relacionados biodegradables y repulpables usados sobre papel y cartón, películas de polímero sintético y natural, películas metalizadas y hojas y láminas de metal, así como sus combinaciones. Estos sustratos impresos o decorados se podrían usar en embalaje, publicación, impresión comercial, papel para paredes, especialidades y otras aplicaciones relacionadas.

Brevemente, de acuerdo con la presente invención, se prepara un polímero en emulsión reforzado con resina exponiendo una resina a una mezcla de reacción de polimerización en emulsión que comprende un monómero de vinilo con base de azúcar y otros comonómeros de vinilo. La resina es un polímero de bajo peso molecular y es soluble o dispersable en agua o soluciones alcalinas. La mezcla de reacción de polimerización en emulsión contiene cualquier monómero empleado en reacciones de polimerización en emulsión y adicionalmente comprende un monómero de vinilo con base de azúcar. Los polímeros en emulsión reforzados con resina resultantes tienen comportamiento mejorado para revestimientos, aplicaciones de tinta y artes gráficas y se reciclan favorablemente.

La presente invención es tanto un método de obtener un polímero en emulsión reforzado con resina que comprende un monómero de vinilo con base de azúcar como una tinta que comprende el polímero.

Cuando se usa en esta invención, la expresión "polímero en emulsión" se refiere a cualquier polímero preparado por polimerización en emulsión. Tales polímeros se forman por la polimerización de uno o más monómeros capaces de experimentar polimerización en emulsión por radicales libres. Cuando se usa en esta invención, el término "resina" abarca todas las resinas de bajo peso molecular desde 500 hasta 20.000, y preferentemente 500 hasta 10.000, de peso molecular promedio numérico que son solubles o dispersables en agua o álcali.

Al practicar la presente invención, se expone una resina de soporte de polímero en solución a una mezcla de reacción de polimerización en emulsión durante la reacción de polimerización en emulsión.

Típicamente, la resina de soporte de polímero en solución se añade primero a un reactor bajo una atmósfera inerte. Después se añaden con agitación agua, tensioactivo y tampón y se lleva hasta la temperatura de reacción. Se prepara una pre-emulsión separadamente mezclando juntos agua, tensioactivo y los monómeros, incluyendo el monómero de vinilo con base de azúcar. La etapa de pre-emulsión se prefiere porque el monómero de vinilo basado en agua puede no ser soluble en los monómeros puede no formar una única fase homogénea. Se requiere un tensioactivo para co-

ES 2 276 693 T3

solubilizar los monómeros y permitir que se alimente al reactor una alimentación homogénea durante el proceso de polimerización alimentado con escasez para asegurar una incorporación al azar de los monómeros. El iniciador de la carga, preferentemente un iniciador soluble en agua, se añade al reactor seguido inmediatamente por el comienzo de la alimentación de la pre-emulsión, que se alimenta al reactor durante un extenso periodo de tiempo, típicamente 1-2 horas. Esto es lo que se llama un procedimiento en emulsión “alimentado con escasez”. Se añade base (típicamente hidróxido amónico, 30% en peso en agua) simultáneamente con la pre-emulsión para mantener la emulsión ligeramente básica. Se añade a la emulsión una segunda alimentación de iniciador al final de la alimentación de la pre-emulsión. Se añade una alimentación de iniciador final una hora más tarde como una cazadora para captar cualquier monómero sin reaccionar. La emulsión se deja reaccionar una hora adicional antes de que se enfríe hasta temperatura ambiente.

Al llevar a cabo la presente reacción de polimerización en emulsión se emplean técnicas de polimerización en emulsión estándar con la adición de una pre-emulsión preparada mezclando juntos separadamente agua, tensioactivo y los monómeros y la adición de base junto con la pre-emulsión para mantener la emulsión ligeramente básica.

En la reacción se emplean tensioactivos no iónicos y aniónicos estándar. Ventajosamente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura elevada que varía desde 60° hasta 100°C, a presión ambiente y bajo una atmósfera inerte, tal como nitrógeno. La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación empleando técnicas de mezcla estándar.

Antes de que la resina se mezcle con la mezcla de reacción de polimerización en emulsión, debe haber un estabilizador polimérico (o estérico) presente en la mezcla de reacción para impedir la coagulación de las partículas de emulsión. El estabilizador puede ser cualquiera de los tensioactivos no iónicos convencionales tales como alquilfenoles etoxilados, incluyendo nonilfenol etoxilado que tenga al menos 20 unidades de óxido de etileno, octilfenol etoxilado que tenga al menos 20 unidades de óxido de etileno, o, por otra parte, monómeros funcionales tales como ácido acrílico, ácido metacrílico o monometacrilato de polietilenglicol. El estabilizador se añade a la mezcla de reacción antes de la adición de la resina y normalmente en cantidades que varían desde 1 hasta 8 por ciento en peso de la mezcla de reacción, y preferentemente desde 2 hasta 4 por ciento en peso.

Las resinas de soporte de bajo peso molecular apropiadas empleadas en la práctica de la presente invención incluyen cualquier polímero polimerizado en solución o en masa preparado a partir de monómeros etilénicamente insaturados tales como olefinas, monovinilidenaromáticos, ácidos carboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados y sus ésteres, y anhídridos dicarboxílicos etilénicamente insaturados. Son materiales conocidos y se preparan empleando técnicas de polimerización en solución estándar. Preferentemente, las resinas de soporte se preparan de acuerdo con las enseñanzas de la patente de Estados Unidos 4.414.370, la patente de Estados Unidos 4.529.787 y la patente de Estados Unidos 4.456.160, todas las cuales se incorporan en esta invención por referencia.

Otras resinas apropiadas comercialmente disponibles incluyen poliuretanos alifáticos dispersados en agua o dispersables en agua tales como Spensol L52, un poliuretano alifático comercialmente disponible de Reichhold Chemical, Inc., y copolímeros de silicona y óxido de etileno dispersables en agua tales como FF400, un copolímero de silicona-óxido de etileno dispersable en agua comercialmente disponible de Dow Corning. Éstas y otras resinas similares se pueden usar especialmente cuando se requieren las características deseables de la resina, es decir, flexibilidad, propiedades de deslizamiento, durabilidad, etc. Estas resinas deberían ser de bajo peso molecular con un peso molecular promedio numérico desde 500 hasta 20.000.

Las resinas de soporte preferidas incluyen aquellas resinas que contienen estireno (ST), alfa-metil-estireno (AMS), ácido acrílico (AA) y sus mezclas. Una resina de soporte especialmente preferida es un copolímero de ST/AA que contenga tres partes de ST y una parte de AA y que tenga un peso molecular promedio numérico desde 1.000 hasta 6.000, y preferentemente desde 2.000 hasta 4.000.

Los monómeros apropiados empleados en la preparación de las resinas de soporte incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, estireno, alfa-metilestireno, metacrilato de hidroxietilo y ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico.

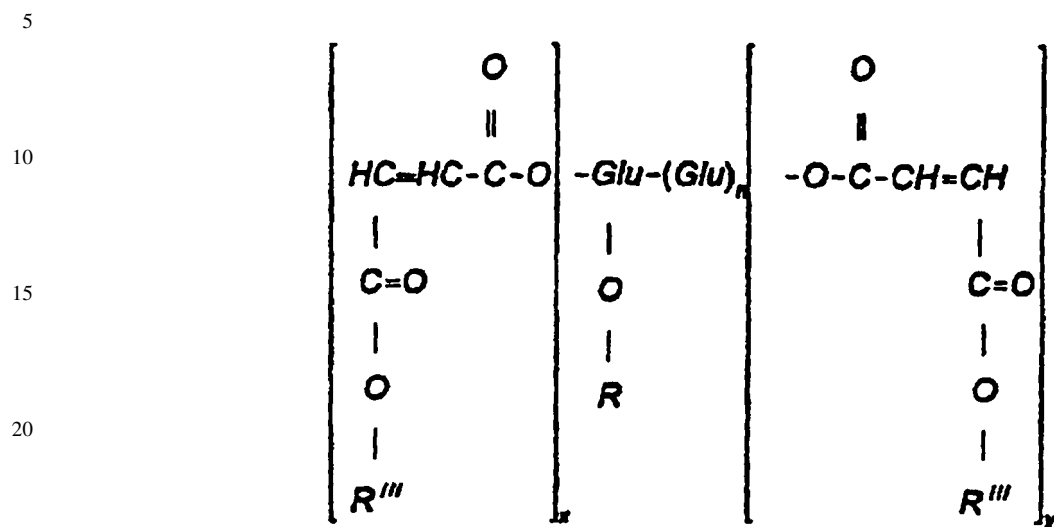
Como se indica anteriormente, las resinas útiles en el procedimiento de la presente invención deberían ser de bajo peso molecular con un peso molecular promedio numérico en el intervalo desde 500 hasta 20.000, preferentemente 500 hasta 10.000 y óptimamente 2.000 hasta 4.000. También las resinas deben ser solubles en agua o dispersables en agua ya sea como tal o en un medio alcalino tal como hidróxido amónico.

Los monómeros empleados en la preparación de los polímeros en emulsión son cualquier monómero usado en reacciones de polimerización en emulsión. Los monómeros apropiados incluyen monómeros etilénicamente insaturados tales como olefinas, monovinilidenaromáticos, ácidos carboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados y sus ésteres, anhídridos dicarboxílicos etilénicamente insaturados y olefinas sustituidas con halógeno. Los monómeros preferidos incluyen metacrilato de metilo (MMA), estireno (ST), alfa-metilestireno (AMS), ácido acrílico (AA), ácido metacrílico (AMA), metacrilato de butilo (BMA), acrilato de butilo (BA), acrilato de 2-etilhexilo (2-EHA), acrilato de etilo (EA), acrilato de hidroxietilo (HEA) y metacrilato de hidroxietilo (HEMA).

Los monómeros de vinilo con base de azúcar apropiados están descritos en la patente de Estados Unidos 5.872.199. Es preferible que el monómero tenga un grado de polimerización (GP) promedio igual a 1,2 hasta 2,0, y un grado de sustitución (GS) promedio igual a 2.

ES 2 276 693 T3

Quando se usa en esta invención, la expresión "monómero de vinilo con base de azúcar" se refiere a un éster de ácido maleico de poliglicósido de alquilo con la fórmula



en la que Glu es un resto de sacárido; R se selecciona del grupo que consiste en alquilo de C1 hasta C30 o sus mezclas; R''' se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, un alquilo de C1 hasta C30 o una mezcla de los mismos, n es un número entero de 0 hasta 10; x e y son números enteros de 0 hasta 3 ó 0 hasta 4, donde el máximo valor de 3 o 4 para x e y iguala al número de hidroxilos en el resto Glu, pero ninguno de los dos x e y son cero.

Especialmente preferido es el compuesto en el que Glu se deriva de una D-glucosa. También es especialmente preferido el compuesto en el que R se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo de C3 hasta C8 o mezcla de los mismos. Preveamos especialmente como compuestos útiles donde R''' se seleccione del grupo que consiste en un hidrógeno, H, un grupo alquilo de C8 hasta C18 o mezcla de los mismos y un compuesto preparado por esterificación de ácido maleico de poliglicósido de alquilo con un alcohol primario de C1 hasta C30 o mezcla de los mismos.

El monómero de vinilo con base de azúcar se preparó por el método proporcionado en el ejemplo 5 descrito en la patente de Estados Unidos 5.872.199.

La resina de soporte se añade a la presente reacción de polimerización en emulsión en cantidades suficientes para modificar las características de flujo del polímero en emulsión resultante. Cantidades que varían desde 2 hasta 50 por ciento en peso o más, basado en el peso total de sólidos en la mezcla de reacción de polimerización en emulsión son normalmente eficaces. Ventajosamente, la resina de soporte se añade en cantidades mayores que alrededor de 5% y preferentemente mayores que alrededor de 10% en peso total de sólidos de la mezcla de reacción en emulsión. La cantidad óptima de resina de soporte y monómero de vinilo con base de azúcar que se va a añadir durante la reacción de polimerización en emulsión dependerá de varios factores, tales como la aportación particular de la resina de soporte, la aportación particular del polímero en emulsión con base de azúcar, la aplicación de uso final para el polímero en emulsión, los requisitos de reciclabilidad del polímero en emulsión y el ambiente en el que se usará el polímero en emulsión. Alguien experto en la técnica puede determinar fácilmente la cantidad óptima de resina de soporte y monómero de vinilo con base de azúcar que se va a usar en una aplicación particular llevando a cabo experimentos de rutina.

Se puede diseñar un polímero apropiado preparado según la presente invención para que sea reciclado fácilmente, que tenga características o de biodegradabilidad o repulpabilidad o ambas. La cantidad de monómero de vinilo con base de azúcar se puede optimizar para dar las características biodegradables y repulpables más deseables. Preferentemente, la cantidad de monómero de vinilo con base de azúcar sería 2-40% en peso.

La presente invención es también una tinta que comprende un pigmento y un polímero en emulsión reforzado que comprende un monómero de vinilo con base de azúcar, una resina y al menos un monómero polimerizable en emulsión. Las formulaciones preferidas se describen más adelante en los ejemplos.

Los siguientes ejemplos ilustran la práctica de la presente invención pero no deberían interpretarse como que limitan su alcance.

Ejemplos

Se llevaron a cabo los siguientes experimentos para caracterizar una emulsión reforzada con resina que comprende monómeros de vinilo con base de azúcar:

TABLA 1

Muestra n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Polímero en solución (resina)	X	X	X	X	X	X	X	X		
Monómero de vinilo con base de azúcar		X		X		X		X		X
Monómero de T _g baja y alta	X	X	X	X					X	X
Monómero de T _g baja					X	X				
Monómero de T _g alta							X	X		

La muestra 1 era un copolímero en emulsión reforzado testigo preparado a partir de una mezcla de monómeros que consistía en acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de metilo que se añadió a un polímero en solución y se polimerizó con un iniciador de radicales libres. Se añadió un tensioactivo a la mezcla de monómeros para preparar pre-emulsiones estables requeridas para la compatibilización del monómero de vinilo con base de azúcar. La muestra 2 fue similar a la muestra 1, pero contenía monómero de vinilo con base de azúcar. Se añadió base a las pre-emulsiones de las muestras 2, 4, 6, 8 y 10 para neutralizar el monómero de vinilo con base de azúcar.

Las muestras 3 y 4 usaron un monómero de T_g baja alternativo, acrilato de butilo, en lugar de acrilato de 2-etilhexilo.

Las muestras 5 y 6 usaron sólo acrilato de butilo, y las muestras 7 y 8 usaron sólo metacrilato de metilo. Se añadió base directamente a la mezcla de reacción concurrentemente con la pre-emulsión en las muestras 6 y 8.

Las muestras testigo 9 y 10 eran emulsiones no reforzadas porque no contenían resina de polímero en solución. Se hicieron usando acrilato de butilo y metacrilato de metilo.

Ejemplo 1

Polímero en emulsión reforzada con resina 1

Se prepararon la alimentación de iniciador, la mezcla de monómero y las soluciones cazadoras listadas en la Tabla 2 mezclando sus respectivos componentes. Se añadió resina en solución Joncryl-584 (J-584) a un reactor (1 l) y se calentó hasta 80°C bajo una baja corriente de N₂. Se agitó durante 15 minutos antes de que se añadieran los demás componentes premezclados de la carga (agua, tensioactivo y tampón). La mezcla se dejó equilibrar hasta 80°C durante un periodo de 10 minutos. Se cerró la purga de N₂ y se inyectó el iniciador con agitación. Inmediatamente después de la adición del iniciador, se comenzó la alimentación de monómero y se añadió al reactor durante 2 horas. Después de 15 minutos adicionales, se añadió la primera solución cazadora durante un periodo de 10 minutos. La mezcla se mantuvo a 80°C durante otra hora antes de que se añadiera la segunda solución cazadora, de nuevo en un periodo de 10 minutos. El látex se dejó post-polimerizar durante una hora antes de que se enfriara hasta temperatura ambiente.

Tabla 2: Recetas de polímero en emulsión reforzado con resina - componentes en gramos

	Carga			Catalizador			Mezcla/Pre-emulsión de monómero						Base		Cazadora 1		Cazadora 2	
	584	L61	Tam	H ₂ O	APS	H ₂ O	825	EHA	BA	MMA	SBV	OH	OH	H ₂ O	APS	H ₂ O	APS	
1	189	10,4	0,83	54,08	3,45	0,83	--	75,76	--	56,28	--	--	--	4,37	0,42	4,58	0,21	
2	189	8,42	0,83	21,07	3,45	0,83	5,66	68,18	--	50,65	13,2	5,0	--	4,37	0,42	4,58	0,21	
3	188	8,38	0,83	20,07	3,44	0,83	5,63	--	76,41	56,76	--	--	--	4,35	0,41	4,56	0,21	
4	188	8,38	0,83	20,07	3,44	0,83	5,63	--	67,90	50,44	13,15	5,62	--	4,35	0,41	4,56	0,21	
5	188	8,38	0,83	20,07	3,44	0,83	5,63	--	133,2	--	--	--	--	4,35	0,41	4,56	0,21	
6	188	8,38	0,83	20,07	3,44	0,83	5,63	--	118,3	--	13,15	--	5,62	4,35	0,41	4,56	0,21	
7	188	8,38	0,83	20,07	3,44	0,83	5,63	--	133,17	--	--	--	--	4,35	0,41	4,56	0,21	
8	188	8,38	0,83	20,07	3,44	0,83	5,63	--	118,33	13,15	--	--	5,62	4,35	0,41	4,56	0,21	

584 - Solución de J-584 al 30% de sólidos en agua (SC Johnson)
L61 - Pluronic L61 (no iónico; BASF)
Tam - bicarbonato sódico
H₂O - agua desionizada
APS - persulfato amónico
825 - Emulgator 825S (aniónico; BASF)
EHA - acrilato de 2-etilhexilo
BA - acrilato de butilo
MMA - metacrilato de metilo
SBV - monómero de vinilo con base de azúcar
OH - hidróxido amónico al 30%

ES 2 276 693 T3

Ejemplo 2

Polímero en emulsión reforzado con resina 2-5,7

5 Se prepararon la alimentación de iniciador, la mezcla de monómero y las soluciones cazadoras listadas en la Tabla 2 mezclando sus respectivos componentes. Se añadió solución de resina J-584 a un reactor (1 l) y se calentó hasta 80°C bajo una baja corriente de N₂. Se agitó durante 15 minutos antes de que se añadieran los demás componentes premezclados de la carga (agua, tensioactivo y tampón). La mezcla se dejó equilibrar hasta 80°C durante un periodo de 10 minutos. Se cerró la purga de N₂ y se inyectó el iniciador con agitación. Inmediatamente después de la adición del iniciador, se comenzó la alimentación de la pre-emulsión y se añadió al reactor durante 2 horas. Después de 15 minutos adicionales, se añadió la primera solución cazadora durante un periodo de 10 minutos. La mezcla se mantuvo a 80°C durante otra hora antes de que se añadiera la segunda solución cazadora, de nuevo en un periodo de 10 minutos. El látex se dejó post-polimerizar durante una hora antes de que se enfriara hasta temperatura ambiente.

15 Ejemplo 3

Polímero en emulsión reforzado con resina 6, 8

20 Se prepararon la alimentación de iniciador, la pre-emulsión y las soluciones cazadoras listadas en la Tabla 2 mezclando sus respectivos componentes. Se añadió resina en solución J-584 a un reactor (1 l) y se calentó hasta 80°C bajo una baja corriente de N₂. Se agitó durante 15 minutos antes de que se añadieran los demás componentes premezclados de la carga (agua, tensioactivo y tampón). La mezcla se dejó equilibrar hasta 80°C durante un periodo de 10 minutos. Se cerró la purga de N₂ y se inyectó el iniciador con agitación. Inmediatamente después de la adición del iniciador, se comenzó la alimentación de la pre-emulsión y se añadió al reactor durante 2 horas. Al contrario de añadir base en la pre-emulsión, la base se añadió separadamente durante el mismo periodo de tiempo de adición. Después de 15 minutos adicionales, se añadió la primera solución cazadora durante un periodo de 10 minutos. La mezcla se mantuvo a 80°C durante otra hora antes de que se añadiera la segunda solución cazadora, de nuevo en un periodo de 10 minutos. El látex se dejó post-polimerizar durante una hora antes de que se enfriara hasta temperatura ambiente.

30 Ejemplo 4

Polímero en emulsión 9, 10

35 Se prepararon la carga, la carga de iniciador, la pre-emulsión, la alimentación de iniciador y las soluciones cazadoras listadas en la Tabla 3 mezclando sus respectivos componentes. Se añadió la carga a un reactor (1 l) y se calentó hasta 80°C bajo una baja corriente de N₂. Se agitó durante 15 minutos, a continuación de lo cual se añadió 3% en peso de la pre-emulsión como germen a la carga y se agitó durante 5 minutos. Se cerró la purga de N₂ y se inyectó la carga de iniciador con agitación. Después de 15 minutos, se comenzaron las alimentaciones de pre-emulsión e iniciador y se añadieron al reactor durante 3 y 3½ horas, respectivamente. Después de 45 minutos adicionales, se añadió la solución cazadora oxidante seguida por la solución cazadora reductora que se añadió con retraso durante un periodo de 30 minutos. La mezcla se mantuvo a 80°C durante 15 minutos antes de que se enfriara hasta temperatura ambiente.

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

Tabla 3: Recetas de polímero en emulsión - componentes en gramos

	Carga		Cat. Inic.		Pre-emulsión					Alimentación de cat			Cazadora Ox			Cazadora Red	
	H ₂ O	Tam	H ₂ O	APS	H ₂ O	825	BA	MMA	SBV	H ₂ O	APS	BHP	H ₂ O	APS	BHP	H ₂ O	SFS
9	70,9	0,5	5,6	0,1	51,0	10,1	134,6	100	--	19,6	0,79	0,094	3,27	0,098	0,094	3,27	0,131
10	70,9	0,5	5,6	0,1	51,0	10,1	121,1	90	23,5	19,6	0,79	0,094	3,27	0,098	0,094	3,27	0,131

H₂O - agua desionizada
 Tam - bicarbonato sódico
 APS - persulfato amónico
 BHP - hidropéroxido de t-butilo
 SFS - formaldehído sulfoxilato sódico
 BA - acrilato de butilo
 MMA - metacrilato de metilo
 SBV - monómero de vinilo con base de azúcar
 825 - Emulgator 825S (aniónico; BASF)

ES 2 276 693 T3

TABLA 4

Propiedades del polímero en emulsión

N°	Monómeros	T _g calculada (°C)	T _g medida (°C)	Sólidos teóricos	Sólidos reales	pH	C/D
1	EHA, MMA	-9	-11	50,34	50,48	8,5	Pasa
2	EHA, MMA, SBV	-9	-10	50,34	48,9	8,5	Pasa
3	BA, MMA	-6	-4	50,55	50,13	9	Pasa
4	BA, MMA, SBV	-6	-7	50,13	49,57	9	Pasa
5	BA	-54		50,55	50,94	8,2	Pasa
6	BA, SBV	-54		50,13	51,12	7,9	Pasa
7	MMA	105		50,55	54,18	8,3	Pasa
8	MMA, SBV	105		50,13	51,14	7,9	Pasa
9	BA, MMA	-6	5	59,95	60,18	4,1	Falla
10	BA, MMA, SEV	-6	-2	59,95	57,32	2,4	Falla

Ejemplo 5

Ensayos de caracterización para los polímeros

La Tabla 4 contiene datos de caracterización para las diversas soluciones de los ejemplos. Los ensayos de caracterización se describen a continuación:

La T_g teórica es la temperatura de transición vítrea calculada del polímero en emulsión basada en los monómeros constituyentes. Las fracciones en peso de los monómeros y las T_g conocidas de los homopolímeros correspondientes se usaron en la ecuación de estimación de Flory-Fox:

$$\frac{\omega_A}{Tg_A} + \frac{\omega_B}{Tg_B} + \dots + \frac{\omega_N}{Tg_N} = \frac{1}{Tg}$$

donde:

ω_A - % en peso de monómero A

T_{gA} - T_g del monómero A en Kelvin

T_g - T_g teórica del copolímero en Kelvin

La T_g del polímero en solución no se tuvo en cuenta en el cálculo porque es de bajo peso molecular. La T_g real para la emulsión reforzada se determinó usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) de TA Instruments. Se calentó una muestra de 20 mg de película seca hasta 110°C durante 5 minutos para apartar cualquier agua residual y después se enfrió hasta -60°C. La temperatura se aumentó a una velocidad constante de 10°C/minuto y se registró la entalpía de la muestra. Se registró el valor de T_g experimental como el punto de inflexión de la etapa de transición y concordaba muy bien con los valores calculados.

Los sólidos reales es el porcentaje en peso de sólidos en el látex final. Se calentaron platillos de aluminio a 110°C en un horno a vacío durante 30 minutos para volatilizar cualquier contaminante en el platillo. Los platillos se enfriaron hasta temperatura ambiente y se calculó su masa. Se añadió a los platillos 1 g de látex húmedo y se calculó la masa de nuevo de los platillos. Los platillos se calentaron en un horno a vacío a 110°C durante 30 minutos para eliminar el agua y otros componentes volátiles (es decir, monómero sin reaccionar). Los platillos, conteniendo ahora los sólidos secos, se calcularon la masa de nuevo. Se calcula el porcentaje en peso real de sólidos dividiendo la masa de sólidos por la masa de líquido.

Los sólidos teóricos se calcularon dividiendo todas las masas de sólidos de la receta, incluyendo los monómeros, por la masa total de la receta. El número de sólidos en porcentaje está relacionado con la conversión de la reacción porque los monómeros polimerizados ya no son volátiles. Se puede calcular una conversión estimada dividiendo los

ES 2 276 693 T3

sólidos reales por los sólidos teóricos. Idealmente, el porcentaje en peso de sólidos real del producto final debería ser igual al teórico para indicar la conversión completa de los monómeros.

5 El pH se midió diluyendo 1 ml de látex con 10 ml de agua destilada para evitar el potencial de unión líquida asociado con las mezclas orgánicas-acuosas.

10 La expresión congelación/descongelación o C/D se usa para indicar la estabilidad del látex cuando se expone a múltiples ciclos de congelación/descongelación. Se colocaron 10 ml de látex en un vial sellado. El vial se congeló en un congelador durante varias horas hasta que estuvo sólido y después se descongeló a temperatura ambiente. Esto constituye un ciclo de congelación/descongelación. El látex se expuso a 5 ciclos de congelación/descongelación. Si el látex descongelado final exhibía las mismas características visuales que el látex original en términos de viscosidad, estabilidad, etc., se consideró que había pasado el ensayo de congelación/descongelación.

Ejemplo 6

15 *Polímero en emulsión reforzado con resina en una formulación de tinta*

20 Los polímeros en emulsión de la presente invención se evaluaron para determinar la idoneidad para tinta de impresión y, específicamente, como tintas flexográficas con base de agua. Los polímeros evaluados en formulaciones de tinta se describen en la Tabla 5.

TABLA 5

<u>DENOMINACIÓN DEL</u> <u>POLÍMERO EN EMULSIÓN</u> (de los ejemplos 1-5)	<u>MONÓMEROS EN EMULSIÓN</u>	<u>TINTA DONDE SE USÓ</u>
9	BA, MMA	A
10	BA, MMA, SBV	B
3	BA, MMA, J-584	C
4	BA, MMA, SBV, J-584	D

25 Esta selección experimental permitió la comparación de emulsiones reforzadas con polímero en solución (J-584, que es Joncryl-678 (J-678) al 30% disuelto en amina/agua a pH=9) frente a emulsiones convencionales y permitió la comparación de emulsiones que contenían monómero de vinilo con base de azúcar frente a sistemas que no contenían estos monómeros. Todas las emulsiones se prepararon para la misma T_g de -6°C , 50-60% de sólidos (el resto es agua), y se ajustaron hasta un pH alcalino de 7,5 hasta 9,0.

Preparación de la tinta

45 La composición de la tinta básica fue la siguiente:

50 partes de polímero en emulsión (lista anterior)

40 partes de dispersión de pigmento acuosa Flexiverse

50 5 partes de disolvente alcohol isopropílico

2 partes de agente de coalescencia de carbitol

55 0,5 partes de dispersión de cera de polietileno acuosa

2,5 partes de hidróxido amónico y agua destilada para ajustar el pH de la tinta hasta 8,5-9,0.

60 Se cargó un recipiente con 50 g de polímero 3 con agitación a 150-200 rpm (usando una paleta de agitación de tipo Cowles en un OMNI Macro Mixer). Se añadieron con agitación 40 g de dispersión acuosa de pigmento Flexiverse BFD Blue 1121 de Sun Chemicals Dispersions Division. Se añadieron, en ese orden, con agitación, 5 g de alcohol isopropílico, 2 g de carbitol y 0,5 g de dispersión acuosa de cera de polietileno Shamrock Technologies Hydrocer EE 52 (1 micrómetro de tamaño de partículas). Se ajustó el pH de la tinta hasta 8,7 por adición de 0,5 g de hidróxido amónico concentrado. Se añadieron 2 g de agua destilada para llevar el sistema a 100 partes y para ajustar la viscosidad. 65 La viscosidad de la tinta se midió a 22°C usando una cazoleta Zahn n° 3 calibrada para dar un valor de 24 segundos, que corresponden a una viscosidad de 150-175 mPa.s.

ES 2 276 693 T3

Se usó el mismo procedimiento para los cuatro polímeros y las correspondientes tintas.

El examen de las tintas preparadas indicó un grado de floculación del pigmento muy ligero en las tintas A y B, que no tenía componente de polímero en solución en la emulsión. El único componente de polímero en solución en aquellos sistemas de tinta fue de la dispersión de pigmento Flexiverse. Parecía que las tintas basadas en polímero en emulsión reforzado (C y D) eran más uniformes y estables que las otras tintas.

Impresión con tinta

Todas las tintas azules preparadas se imprimieron a 120 mpm sobre película de polietileno tratada (42 dinas/cm) y papel C1S (revestido por una cara). Para la impresión flexográfica se usó una prensa PRUFBAU modificada. Estaba equipada con una placa PQS Cyrel, rasqueta de arrastre a 32°, 6 anilox cerámicos BCM con 360 líneas por 2,54 cm y ángulo de estarcido de 60°. Todas las tintas impresas se secaron al aire inmediatamente.

Resultados de la impresión con tinta

En todos los casos, las tintas se transfirieron eficazmente a los sustratos, con buena calidad de impresión, resistencia del color y brillo (sobre la película). En general, la calidad de las tintas en emulsión que contenían monómero de vinilo con base de azúcar (B y D) fue al menos tan buena (ligeramente mejor) como las tintas en emulsión correspondientes (A y C). Las tintas basadas en emulsión reforzada con polímero en solución (C y D) fueron al menos tan buenas (ligeramente mejores) como las tintas basadas en polímero en emulsión sin reforzar correspondientes (A y B).

La adhesión de las tintas a la película se midió después de 24 horas usando una cinta adhesiva. La adhesión de la tinta B fue significativamente mejor que la tinta A, y la de la tinta D significativamente mejor que la tinta C. Esto sugiere que la presencia del componente de monómero de vinilo con base de azúcar en la emulsión, ya sea reforzado con polímero en solución o no, mejora la adhesión de la tinta resultante a película de polietileno.

Sumario

Se ha demostrado que las emulsiones que comprenden monómero de vinilo con base de azúcar, y particularmente emulsiones reforzadas (con polímero en solución) que comprenden un monómero de vinilo con base de azúcar, se pueden usar en tintas de impresión con base de agua. Estas tintas fueron al menos tan buenas como los correspondientes sistemas que no comprendían el monómero de vinilo con base de azúcar. El componente de monómero de vinilo con base de azúcar puede contribuir a las ventajas en términos de calidad de impresión y adhesión de la tinta correspondiente a películas de polietileno.

Ejemplo 7

Experimentos de impresión adicionales

El objetivo de este ejemplo fue repetir la evaluación del ejemplo 6 y estudiar la impresión sobre varias sustancias.

Impresión con tinta

Todas las tintas azules preparadas se imprimieron a 120 mpm sobre película de polietileno tratada (42 dinas/cm), película de poliéster sin tratar (Mylar) y papel C1 S (revestido por una cara). La película de polietileno también se imprimió a 360 mpm. Para la impresión flexográfica se usó una prensa PRUFBAU modificada. Estaba equipada con una placa PQS Cyrel, rasqueta de arrastre a 32°, 6 anilox cerámicos BCM con 360 líneas por 2,54 cm y ángulo de estarcido de 60°. Todas las tintas impresas se secaron al aire inmediatamente.

También se usaron las mismas condiciones exactas (con ligera variación en la presión de la placa) para imprimir usando una placa compuesta de fotopolímero EPIC, fotopolímero Atlas y caucho. Las imágenes de ensayo sobre esta placa multicomposición se diseñaron para mostrar la calidad de la impresión, la resolución de punto e imagen, la transferencia y acomodación de dureza de la placa variable.

Resultados de la impresión con tinta - Calidad de la impresión

En todos los casos, las tintas se transfirieron eficazmente a los sustratos, con buena calidad de impresión, resistencia del color y brillo (sobre la película). En general, la calidad de las tintas en emulsión que contenían monómero de vinilo con base de azúcar fue ligeramente mejor que las tintas en emulsión sin base de azúcar correspondientes. Las tintas basadas en emulsión reforzada con polímero en solución fueron ligeramente mejores que las tintas basadas en polímero en emulsión sin reforzar correspondientes.

La impresión con modelo de ensayo de polietileno usando la placa de 3 componentes descrita anteriormente mostró excelente transferencia, calidad de punto, resolución de línea, color y brillo para todas las partes de la placa. Esto indicó que la tinta hecha de emulsión reforzada que usa monómero de vinilo con base de azúcar puede dar una impresión de alta calidad.

ES 2 276 693 T3

Resultados de la impresión con tinta - Adhesión

5 Se midió la adhesión de las tintas a las películas después de 24 horas usando una cinta adhesiva. Los resultados indican que la presencia del componente de monómero de vinilo con base de azúcar en la emulsión, ya sea reforzado con polímero en solución o no, mejora la adhesión de la tinta resultante.

Los beneficios de adhesión de la tinta en emulsión que contiene macrómero se encontraron tanto sobre polietileno tratado (42 dinas/cm) como PET no tratado (942 dinas/cm).

10 *Sumario*

15 Los hallazgos iniciales del ejemplo 6, de que las emulsiones que contienen monómero de vinilo con base de azúcar (SBV), y particularmente de que las emulsiones reforzadas que contienen SBV, se pueden usar en tintas de impresión con base de agua, se confirmaron. Las tintas que contenían SBV fueron superiores a los correspondientes sistemas que no contenían SBV.

También se confirmaron las ventajas de calidad de impresión y adhesión de la tinta correspondiente a películas de polietileno.

20 Los beneficios se demostraron tanto a 120 mpm y 360 mpm de velocidad de impresión sobre película de PE tratada como a 120 mpm sobre papel C1 S.

25 Los beneficios de la tinta flexográfica con base de agua que contiene SBV sobre los testigos sin SBV correspondientes también se encontraron sobre película de poliéster (PET) sin tratar.

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una tinta que comprende un pigmento y un polímero en emulsión reforzado con resina que comprende monómero de vinilo con base de azúcar, una resina y al menos un monómero polimerizable en emulsión.
- 10 2. Una tinta según la reivindicación 1, en la que el polímero comprende una cantidad eficaz de al menos una resina de soporte para afectar de forma controlable las características físicas del producto de polímero en emulsión, siendo elegida la resina de resinas solubles en agua, resinas dispersables en agua, resinas solubles en álcali, resinas dispersables en álcali y sus mezclas, siendo obtenible la resina o por un método de polimerización en solución o por un método de polimerización en masa en los que la resina se produce a partir de al menos un monómero etilénicamente insaturado elegido de olefinas, monovinilidenaromáticos, ácidos carboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados y sus ésteres, anhídridos dicarboxílicos etilénicamente insaturados y sus mezclas.
- 15 3. Una tinta según la reivindicación 1, en la que la resina tiene un peso molecular promedio numérico desde 500 hasta 20.000.
- 20 4. Una tinta según la reivindicación 1, en la que la resina es una solución al 30% de sólidos de polímero de estirénico/ácido acrílico en agua a pH alcalino.
- 25 5. Una tinta según la reivindicación 1, en la que el monómero polimerizable en emulsión es un monómero etilénicamente insaturado elegido de olefinas, monovinilidenaromáticos, ácidos carboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados, ésteres de ácidos carboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados, anhídridos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, olefinas sustituidas con halógeno y sus mezclas.
- 30 6. Una tinta según la reivindicación 1, en la que el monómero polimerizable en emulsión se elige de acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo y acrilato de butilo.
- 35 7. Una tinta según la reivindicación 1, en la que el monómero de vinilo con base de azúcar se elige de monómeros de éster de ácido maleico de poliglicósido de alquilo con un GP desde 1,2 hasta 2 y un GS desde 1,5 hasta 2.
- 40 8. Una tinta según la reivindicación 1, en la que el producto de polímero en emulsión fomenta el reciclaje y es repulpable o biodegradable.
- 45 9. Un método para preparar una emulsión de polímero reforzado con resina, comprendiendo el método:
polimerizar en emulsión al menos un monómero polimerizable en emulsión en presencia de un tensioactivo, un iniciador, una resina y un monómero de vinilo con base de azúcar, bajo condiciones de reacción de polimerización en emulsión eficaces para iniciar la polimerización en emulsión del monómero polimerizable en emulsión, en el que el monómero de vinilo con base de azúcar se elige de monómeros de éster de ácido maleico de poliglicósido de alquilo con un GP desde 1,2 hasta 2 y un GS desde 1,5 hasta 2, en el que se forma un producto de polimerización en emulsión que comprende un monómero de vinilo con base de azúcar, y en el que el tensioactivo está presente en una cantidad eficaz para impedir la coagulación de las partículas del polímero en emulsión que se forman en la mezcla de polimerización en emulsión.
- 50 10. Un método según la reivindicación 9, en el que el polímero comprende una cantidad eficaz de al menos una resina de soporte para afectar de forma controlable las características físicas del producto de polímero en emulsión, siendo elegida la resina de resinas solubles en agua, resinas dispersables en agua, resinas solubles en álcali, resinas dispersables en álcali y sus mezclas, habiendo sido producida la resina o por un método de polimerización en solución o por un método de polimerización en masa en los que la resina se produce a partir de al menos un monómero etilénicamente insaturado elegido de olefinas, monovinilidenaromáticos, ácidos carboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados y sus ésteres, anhídridos dicarboxílicos etilénicamente insaturados y sus mezclas.
- 55 11. Un método según la reivindicación 9 o 10, en el que la resina tiene un peso molecular promedio numérico desde 500 hasta 20.000.
- 60 12. Un método según la reivindicación 9, que incluye una etapa adicional de añadir un segundo monómero.
- 65 13. Un método según la reivindicación 9, en el que el monómero es un monómero etilénicamente insaturado elegido de olefinas, monovinilidenaromáticos, ácidos carboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados, ésteres de ácido carboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado, anhídridos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, olefinas sustituidas con halógeno y sus mezclas.
14. Un método según la reivindicación 12, en el que el segundo monómero se elige de olefinas, monovinilidenaromáticos, ácidos carboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados, ésteres de ácidos carboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados, anhídridos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, olefinas sustituidas con halógeno y sus mezclas.

ES 2 276 693 T3

15. Un método según la reivindicación 9, en el que la polimerización se lleva a cabo a una temperatura desde 60° hasta 100°C.

5 16. Un método según la reivindicación 9, en el que los monómeros de eligen de acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo y acrilato de butilo.

17. Un método según la reivindicación 9, en el que la resina es una solución al 30% de sólidos de polímero de estireno/ácido acrílico en agua a pH alcalino.

10 18. Un método según la reivindicación 9, en el que el producto de polimerización en emulsión fomenta el reciclaje y es repulpable o biodegradable.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65