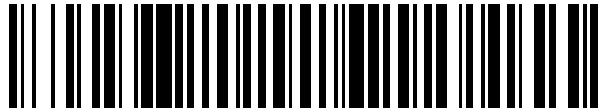


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 296**

51 Int. Cl.:

C09D 11/00 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2007 E 07854068 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014 EP 2087052**

54 Título: **Tintas en emulsión estables para impresión offset que contienen estabilizador de emulsión con tolerancia al agua**

30 Prioridad:

03.11.2006 US 853329 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.11.2014

73 Titular/es:

**SUN CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
35 WATERVIEW BLVD.
PARSIPPANY, NJ 07054, US**

72 Inventor/es:

**HARUI, NOBUO y
ISHII, HIDEO**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 522 296 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

Tintas en emulsión estables para impresión offset que contienen estabilizador de emulsión con tolerancia al agua

5 CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere a un método de estabilización de una tinta de impresión en emulsión que contiene un estabilizador de emulsión que tiene un índice de tolerancia al agua de entre más de aproximadamente 1,0 e igual o menos de aproximadamente 11,0.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Históricamente, las tintas litográficas de secado por calor para impresión offset de bobina contienen entre el 30% y el 45% de compuestos orgánicos volátiles (COV). Además de ser perjudiciales para el medio ambiente, los COV también son inflamables y peligrosos para los impresores que operan la prensa. Por tanto, es deseable reducir el contenido en COV en tintas litográficas de secado por calor para impresión offset de bobina tanto como sea posible. Los intentos iniciales en la resolución de este problema implicaron el uso de reacciones químicas que se desencadenaban en un horno de prensa. Sin embargo, tales sistemas de tinta curada en horno no tenían estabilidad de almacenamiento.

20

Por tanto, una tinta para impresión offset de bobina de secado por calor contendrá normalmente los siguientes componentes principales (a) una resina de tinta de alto peso molecular para dispersar el pigmento y también para proporcionar la resistencia y el brillo que la tinta requiere en el secado, (b) disolventes para proporcionar fluidez a la tinta antes de que se coloque sobre la banda y se seque en un horno, (c) pigmento y (d) otros componentes minoritarios tales como gelificantes, que proporcionan estructura a la tinta, plastificantes (disolventes no volátiles), ceras, espesantes y antioxidantes. Las tintas de secado por calor convencionales se fijan o secan mediante la evaporación del aceite de la tinta con calentamiento de 250 a 300°F, y, hasta cierto grado, mediante penetración del aceite de la tinta en el interior del papel, dejando atrás una película polimérica dura.

25

Los documentos EP 731150 y EP 960911 describen sistemas de tinta litográfica para impresión offset de bobina de bajo contenido en COV de secado por calor rápido que comprenden resina sólida, resinas alquídicas de aceite de secado, aceite de secado espesado, aceite vegetal, ácidos grasos, poliéster insaturado multifuncional, agentes reductores y sales de metales de transición de ácidos orgánicos y también pueden incluir una disolución de mojado acuosa que contiene peróxidos que promueven la polimerización por radicales libres de la tinta.

30

35

El documento WO 96/34922, la patente estadounidense n.º 5,431,721 y la patente estadounidense n.º 5,545,741, 1996 describen respectivamente tintas litográficas que emplean disolventes no volátiles, pero que se fijan mediante penetración del disolvente no volátil en la pulpa en suspensión.

40

La patente estadounidense n.º 7,018,453 describe tintas de secado por calor para impresión offset de bobina de bajo contenido en COV que contienen un polímero de látex. Debido a su incompatibilidad inherente, el brillo de la película impresa se reduce drásticamente y se produce acumulación a alta velocidad.

45

El documento WO 2005/113694 describe una composición en emulsión que comprende agua, un destilado de hidrocarburo que tiene un punto de ebullición de 215 a 235°C y un surfactante que tiene un valor del equilibrio hidrófilo-lipófilo de 10 o menos. Sin embargo, el surfactante descrito en el documento WO 2005/113694 es monomérico y la estabilidad de la composición emulsionada no es muy buena.

50

La patente estadounidense n.º 5,417,749 describe una tinta de impresión útil para procedimientos de impresión "sin agua" que comprende una microemulsión de agua en aceite en la que el agua está presente en una cantidad de aproximadamente el 5 al 20% en peso, basándose en el peso de la tinta. La fase acuosa contiene aproximadamente del 0,5 al 3% en peso, basándose en el peso de la tinta, de un surfactante soluble en agua que no disminuirá la tensión superficial (medida a temperatura ambiental) de la tinta.

55

En resumen, las tintas para impresión offset tradicionales tienen altos niveles de contenido orgánico volátil (COV). La adición de agua a la tinta durante la fabricación es una manera de reducir el nivel de COV. Sin embargo, los intentos anteriores para emulsionar el agua y reducir el contenido en COV se han visto dificultados por una mala estabilidad de la tinta emulsionada. Por consiguiente, existe un deseo de desarrollar una mejor tecnología para estabilizar agua preemulsionada en tintas para impresión offset y de secado por calor para impresión offset de bobina de bajo contenido en COV que tengan buena estabilidad de almacenamiento y alta velocidad de secado.

60

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un método de estabilización de una tinta de impresión en emulsión que comprende agua como fase dispersa, comprendiendo el método las etapas de:

65

i. seleccionar un estabilizador de emulsión basándose en un índice de tolerancia al agua de entre más de aproximadamente 1,0 e igual o menos de aproximadamente 11,0; y

ii. usar el estabilizador de emulsión para estabilizar el agua.

El índice de tolerancia al agua es el peso de agua en gramos que se vierte gota a gota en una disolución de 0,5 g de emulsionante en 10 ml de THF cuando la disolución se vuelve turbia.

Preferiblemente, la tinta es una tinta de impresión de secado por calor en emulsión. Opcionalmente, la tinta de impresión de secado por calor en emulsión comprende:

(a) un contenido en COV de menos de aproximadamente el 35% en peso;

(b) agua desde aproximadamente el 5 hasta el 50% en peso de la tinta; y no contiene un polímero de látex.

Preferiblemente, la tinta de impresión de secado por calor en emulsión también tiene una viscosidad de entre 30 y 300 Pa.s (poise).

Otros objetos y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Se ha descubierto sorprendentemente que la incorporación de agua mediante microemulsiones permite una reducción de COV de hasta un 50%. La microemulsión se consiguió sorprendentemente con un estabilizador de emulsión novedoso que tiene un índice de tolerancia al agua de entre más de aproximadamente 1,0 e igual o menos de aproximadamente 11,0.

Esta nueva clase de estabilizador de emulsión promueve la estabilidad de la emulsión de agua en aceite para tintas preemulsionadas, en particular tintas de secado por calor y para impresión offset. Preferiblemente, los estabilizadores de emulsión se preparan haciendo reaccionar aceites insaturados y/o aceites insaturados polimerizados/espesados con anhídrido maleico (preferiblemente al 4-5% en peso), y se hacen reaccionar posteriormente, de manera parcial o total, con una amina o un alcohol para formar una amida o un éster, respectivamente.

Preferiblemente, el aceite insaturado y/o aceite insaturado polimerizado/espesado se selecciona del grupo que consiste en aceite de linaza, aceite de linaza polimerizado, aceite de soja, éster de ácido graso de soja, éster de ácido graso de ricino deshidratado. Más preferiblemente, el aceite insaturado es aceite de linaza polimerizado.

Preferiblemente, la amina se selecciona del grupo que consiste en etanolamina, dietilamina, isobutilamina, octilamina, morfolina, bencilamina y anilina. También preferiblemente, el alcohol es alcohol tridecílico.

Preferiblemente, la tinta de impresión en emulsión estabilizada de la presente invención comprende agua a más del 20% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 50% en peso, de nuevo más preferiblemente desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 20% en peso, y lo más preferiblemente desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 15% en peso de la tinta, por ejemplo, desde aproximadamente el 10 hasta el 15% en peso de la tinta.

También preferiblemente, una tinta de impresión que contiene el estabilizador de emulsión de la presente invención es una tinta litográfica de impresión en microemulsión de agua en aceite que tiene una viscosidad de entre aproximadamente 30 y aproximadamente 300 Pa.s (poise) y un contenido en COV de menos de aproximadamente el 35% en peso, más preferiblemente menos de aproximadamente el 20% en peso. La cantidad de estabilizador de emulsión presente en la tinta de impresión es preferiblemente de menos de aproximadamente el 5% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente el 1 hasta el 3% en peso. También preferiblemente, la tinta de impresión de la presente invención no contiene un polímero de látex.

El estabilizador de emulsión puede producirse mediante el procedimiento mencionado anteriormente siempre que se use cualquier aceite insaturado o aceite polimerizado y se use al menos uno de los siguientes:

1. una monoamina o monoalcohol secundario;

2. una monoamina o monoalcohol primario;

3. se usa una monoamina secundaria cíclica; o

4. una monoamina o monoalcohol primario aromático.

La adición del estabilizador de emulsión tiene otra ventaja cuando se usa en tintas tipográficas. Las tintas tipográficas se imprimen directamente sobre el papel, es decir, se aplican tintas puras al papel. La adición de agua a la tinta se absorberá en el papel lo que provoca que las fibras del papel se hinchen. Este hinchamiento de las fibras del papel afecta a la interacción tinta/papel de modo que la imagen impresa aparecerá más lisa y más definida, asemejándose a las tintas impresas offset. El fin del estabilizador de emulsión es impedir que el agua se evapore cuando la tinta se desplaza a lo largo del tren de rodillos.

Polímeros solubles en agua

La tinta de impresión que contiene el estabilizador de emulsión puede contener opcionalmente un polímero soluble en agua. Los ejemplos de polímeros modificados adecuados que son solubles en la fase acuosa de la tinta independientemente del pH de la fase acuosa incluyen: polímeros de carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxibutilmetilcelulosa, poli(óxidos de alquileo (C1-C4)), polietilenimina, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), polivinilpirrolidona, poliviniloxazolidona y poli(acrilamida).

Las gomas son una clase de polímeros solubles en agua ampliamente usados. Las gomas consisten en polisacáridos con grados de polimerización variables. Incluyen los hidrocoloideos de polisacáridos, que se preparan habitualmente a partir de gomas, y pueden haberse modificado químicamente, por ejemplo mediante acetilación parcial, para hacerlos más soluble en agua y/o estables en presencia de los otros componentes en los medios líquidos. Los biopolímeros también pertenecen a esta clase de hidrocoloideos de polisacáridos. Ejemplos típicos de agentes espesantes de tipo de goma comercialmente disponibles son gomas xantanas y sus derivados. Éstos incluyen una goma xantana parcialmente acetilada, KELZAN de Kelco Company de N.J., EE.UU., SHELLFLO-XA y ENORFLO-XA, gomas xantanas de Shell Chemicals Ltd. y Rhodapol, una goma xantana de Rhone-Poulenc SA. Otro ejemplo es el biopolímero Shellflo S, un succinoglucano de Shell Chemicals Ltd. Aún otros agentes espesantes de tipo de goma son los derivados de gomas guar, tales como los productos JAGUAR® de Stein, Hall and Co Inc. Además también se incluyeron Agent AT 2001, Rhodapol 23 y 23 P, Jaguar 8600 y 418 que tienen buena solubilidad en mezclas de agua/disolvente, proporcionados por Rhodia. También se incluyen otros tipos tales como Jaguar 308 NB, Jaguar 2700, Jaguar 8000, Jaguar HP - 120.

Un tipo adicional de polímeros solubles en agua son productos de éter de celulosa METHOCEL y ETHOCEL. Éstos están disponibles en dos tipos básicos: metilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa. Ambos tipos de METHOCEL tienen la estructura principal polimérica de celulosa, un hidrato de carbono natural que contiene una estructura de repetición básica de unidades de anhidroglucosa. Durante la fabricación de éteres de celulosa, se tratan fibras de celulosa con cloruro de metilo, produciendo el metil éter de celulosa. Éstos son productos de marca METHOCEL A. Para productos de hidroxipropilmetilcelulosa (productos de marca METHOCEL E, F, J y K), se usa óxido de propileno además de cloruro de metilo para obtener una sustitución de hidroxipropilo en las unidades de anhidroglucosa. Este grupo sustituyente, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3-$, contiene un hidroxilo secundario en el carbono número dos y también puede considerarse que forma un éter de propilenglicol de celulosa. Estos productos tienen razones variables de sustitución de hidroxipropilo y metilo, un factor que influye en la solubilidad orgánica y la temperatura de gelificación térmica de disoluciones acuosas.

Los polímeros de etilcelulosa ETHOCEL se derivan de y tienen la "estructura principal" polimérica de celulosa, que es un polímero que se produce de manera natural. La molécula tiene una estructura de unidades de anhidroglucosa de repetición. Obsérvese que cada unidad de anhidroglucosa (anillo) tiene tres sitios -OH (hidroxilo) reactivos. La celulosa se trata con una disolución alcalina para producir celulosa alcalina, que se hace reaccionar posteriormente con cloruro de etilo, produciendo etilcelulosa en bruto. Las propiedades específicas de los diversos polímeros de ETHOCEL se determinan por el número de unidades de anhidroglucosa en la cadena de polímeros y el grado de sustitución de etoxilo.

Los polímeros CELLOSIZ HEC se nombran por sus dos componentes: cadenas laterales de celulosa e hidroxietilo. La propia celulosa es una molécula de cadena larga, insoluble en agua que consiste en unidades de anhidroglucosa de repetición. En la fabricación de CELLOSIZ HEC, se hace reaccionar una celulosa purificada con hidróxido de sodio para producir una celulosa alcalina hinchada. Esta celulosa tratada con álcali es más reactiva químicamente que la celulosa. Haciendo reaccionar la celulosa alcalina con óxido de etileno, se produce una serie de éteres de hidroxietilcelulosa. En esta reacción, los átomos de hidrógeno en los grupos hidroxilo de la celulosa se reemplazan por grupos hidroxietilo, que confieren solubilidad en agua al producto.

Finalmente otro grupo de polímeros orgánicos adecuados, bien conocidos, incluyen homo o copolímeros de acrilato y derivados de los mismos. Ejemplos típicos de tales materiales que están adecuadamente reticulados son los copolímeros acrílicos comercializados por National Starch and Chemical Ltd con los nombres comerciales EP 1910 y PPE 1042 o los almidones Ultrasperse. Otros tipos de tales homo y copolímeros (met)acrílicos son determinados polímeros de carboxivinilo reticulados, de tipo Carbopol® tales como CARBOPOL®-940 de B. F. Goodrich Co Ltd. Otros ejemplos son los productos Viscalex de Allied Colloids, que son emulsiones de copolímeros de ácido (met)acrílico con ésteres de (met)acrilato, por ejemplo VISCALEX HV 30, ACRYOLS (de Rohm & Haas) y UBATOLS (de Stapol).

Evaluación de estabilizadores de emulsión mediante cizallamiento seguido por valoración visual a lo largo del tiempo

5 Los estabilizadores de emulsión o surfactantes poliméricos no solubles en agua de la presente invención se evaluaron sometiendo a cizallamiento una cantidad pesada del estabilizador de emulsión en un tarro usando una mezcladora a alta velocidad. Luego se pipeteó una cantidad pesada de agua en la disolución de mezclado y se sometió a cizallamiento adicional durante 10 minutos. Luego se transfirió la emulsión a un vial y se tapó. Se realiza periódicamente una valoración visual para determinar la separación de agua/aceite y el color. Las clasificaciones de estas emulsiones sometidas a cizallamiento/mezclado se basaron en si la emulsión es estable durante al menos una semana y en el color. Se ha determinado que un color blanquecino es más deseable debido al tamaño de partícula más pequeño que proporciona una emulsión más estable. Un estabilizador de emulsión se clasifica como excelente si no existe separación de la emulsión tras una semana y si es de color blanco. Un estabilizador de emulsión se clasifica como bueno si no existe separación de la emulsión tras una semana y si es de color tostado o marrón. Un estabilizador de emulsión se clasifica como aceptable si no existe separación de la emulsión tras 3 - 5 días. Se considera mala cualquier separación que tiene lugar en menos de 3 días.

15 Pruebas de tinta emulsionada usando un microscopio

20 Se colocó tinta emulsionada (5 mg) en un vidrio portaobjetos, y se apiló otro vidrio portaobjetos sobre él. Se observó la tinta a un poder de amplificación de 450 y pueden observarse gotas de agua.

El diámetro máximo de las gotas es más de 13 micrómetros	× no aceptable
El diámetro máximo de las gotas está entre 5 y 13 micrómetros	Δ aceptable
El diámetro máximo de las gotas es menos de 5 micrómetros	o bueno
Casi sin gotas en la tinta	© excelente

Pruebas de tinta emulsionada usando un equipo de molienda de Hoover

25 Se colocó tinta emulsionada (1,0 g) en un Hoover Muller. A un peso de 1,1 kilogramos, se molió la tinta durante 100 rotaciones. La tinta molida se rascó con una espátula de tinta y se observó la tinta tal como sigue:

Se separa mucha agua	× no aceptable
Se observan pequeñas gotas de agua	Δ aceptable
Casi no se observan gotas de agua	o bueno

Método de medición del índice de tolerancia al agua del estabilizador de emulsión (emulsionante)

30 Se disolvió emulsionante (0,5 g) en 10 ml de THF, y se colocó en un vaso de precipitados de 50 ml. Se vertió agua gota a gota en el vaso de precipitados hasta que la disolución se volvió turbia. La tolerancia al agua es el peso del agua vertida gota a gota cuando la disolución se vuelve turbia. Una gran tolerancia al agua significa que el emulsionante es más hidrófilo.

35 **Ejemplo 1 - Preparación y pruebas del estabilizador de emulsión 1-1**

40 Se cargó aceite de linaza polimerizado (86,1 partes) en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas y se calentó hasta 205°C bajo una capa de nitrógeno. A esto se le añadió anhídrido maleico (4,1 partes). Se mantuvo esta mezcla durante una hora. Tras una hora, se retiró una muestra de la mezcla del matraz y se colocó sobre una placa de vidrio con papel blanco bajo ella. A esta muestra se le añadieron 2 gotas de N,N-dimetilanilina. Se mezclaron la muestra y la N,N-dimetilanilina. Cuando apareció color rojo, estaba presente anhídrido maleico libre y se mantuvo adicionalmente la reacción. Cuando no hubo cambio de color, la reacción avanzó a la siguiente etapa.

45 Entonces se enfrió el lote hasta 120°C y se añadió dietilamina (9,8 partes) a lo largo de 90 minutos y se mantuvo durante una hora tras la adición. Tras el mantenimiento de una hora, se elevó la temperatura hasta 205°C. Se mantuvo el lote a esta temperatura hasta que hubo un índice de amina de cero y un índice de acidez de 23 - 27. Cuando el índice de amina era de cero y el índice de acidez de 23 - 27, se enfrió el lote hasta 140°C, luego se descargó. Se midió el índice de tolerancia al agua del estabilizador de emulsión producido tal como se indicó anteriormente en el presente documento en 1,1.

50 Se evaluó el estabilizador de emulsión preparado sometiendo a cizallamiento una cantidad pesada del estabilizador de emulsión en un tarro usando una mezcladora a alta velocidad tal como se describió anteriormente. Éste produjo emulsiones estables de buenas a excelentes.

Ejemplo 2 - Preparación y pruebas del estabilizador de emulsión 2-1

Se cargó aceite de linaza polimerizado (90,4 partes) en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas y se calentó hasta 205°C bajo una capa de nitrógeno. A esto se le añadió anhídrido maleico (4,1 partes). Se mantuvo esta mezcla durante una hora. Tras una hora, se retiró una muestra de la mezcla del matraz y se colocó sobre una placa de vidrio con papel blanco bajo ella. A esta muestra se le añadieron 2 gotas de N,N-dimetilanilina. Se mezcló la muestra y la N,N-dimetilanilina. Cuando apareció color rojo, estaba presente anhídrido maleico libre y se mantuvo adicionalmente la reacción. Cuando no hubo cambio de color, la reacción avanzó a la siguiente etapa.

Entonces se enfrió el lote hasta 120°C. A 120°C, se añadió isobutilamina (5,5 partes) a lo largo de 90 minutos y se mantuvo durante una hora tras la adición. Tras el mantenimiento de una hora, se elevó la temperatura hasta 205°C. Se mantuvo el lote a esta temperatura hasta que hubo un índice de amina de cero y un índice de acidez de 23 - 27. Cuando el índice de amina era de cero y el índice de acidez de 23 - 27, se enfrió el lote hasta 140°C, luego se descargó. Se midió el índice de tolerancia al agua del estabilizador de emulsión producido tal como se indicó anteriormente en el presente documento en 1,3.

Se evaluó el estabilizador de emulsión preparado sometiendo a cizallamiento una cantidad pesada del estabilizador de emulsión en un tarro usando una mezcladora a alta velocidad tal como se describió anteriormente. Éste produjo emulsiones estables de buenas a excelentes.

Ejemplo 3 - Preparación y pruebas del estabilizador de emulsión 3-1

Se cargó aceite de linaza polimerizado (91,7 partes) en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas y se calentó hasta 205°C bajo una capa de nitrógeno. A esto se le añadió anhídrido maleico (4,3 partes). Se mantuvo esta mezcla durante una hora. Tras una hora, se retiró una muestra de la mezcla del matraz y se colocó sobre una placa de vidrio con papel blanco bajo ella. A esta muestra se le añadieron 2 gotas de N,N-dimetilanilina. Se mezclaron la muestra y la N,N-dimetilanilina. Cuando apareció color rojo, estaba presente anhídrido maleico libre y se mantuvo adicionalmente la reacción. Cuando no hubo cambio de color, la reacción avanzó a la siguiente etapa.

Entonces se enfrió el lote hasta 120°C. A 120°C, se añadió morfolina (4,0 partes) a lo largo de 90 minutos y se mantuvo durante una hora tras la adición. Tras el mantenimiento de una hora, se elevó la temperatura hasta 205°C. Se mantuvo el lote a esta temperatura hasta que hubo un índice de amina de cero y un índice de acidez de 23 - 27. Cuando el índice de amina alcanzó el valor de cero y el índice de acidez 23 - 27, se enfrió el lote hasta 140°C, luego se descargó. Se midió el índice de tolerancia al agua del estabilizador de emulsión producido tal como se indicó anteriormente en el presente documento en 1,3.

Se evaluó el estabilizador de emulsión preparado sometiendo a cizallamiento una cantidad pesada del estabilizador de emulsión en un tarro usando una mezcladora a alta velocidad tal como se describió anteriormente. Éste produjo emulsiones estables de buenas a excelentes.

Ejemplo 4 - Preparación y pruebas del estabilizador de emulsión 4-1

Se cargó aceite de linaza polimerizado (90,4 partes) en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas y se calentó hasta 205°C bajo una capa de nitrógeno. A esto se le añadió anhídrido maleico (4,1 partes). Se mantuvo esta mezcla durante una hora. Tras una hora, se retiró una muestra de la mezcla del matraz y se colocó sobre una placa de vidrio con papel blanco bajo ella. A esta muestra se le añadieron 2 gotas de N,N-dimetilanilina. Se mezclaron la muestra y la N,N-dimetilanilina. Cuando apareció color rojo, estaba presente anhídrido maleico libre y se mantuvo adicionalmente la reacción. Cuando no hubo cambio de color, la reacción avanzó a la siguiente etapa.

Se enfrió el lote hasta 120°C. A 120°C, se añadió dietilamina (5,5 partes) a lo largo de 90 minutos y se mantuvo durante una hora tras la adición. Tras el mantenimiento de una hora, se elevó la temperatura hasta 205°C. Se mantuvo el lote a esta temperatura hasta que hubo un índice de amina de cero y un índice de acidez de 23 - 27. Cuando el índice de amina era de cero y el índice de acidez era de 23 - 27, se enfrió el lote hasta 140°C, luego se descargó. Se midió el índice de tolerancia al agua del estabilizador de emulsión producido tal como se indicó anteriormente en el presente documento en 1,2.

Se evaluó el estabilizador de emulsión preparado sometiendo a cizallamiento una cantidad pesada del estabilizador de emulsión en un tarro usando una mezcladora a alta velocidad tal como se describió anteriormente. Éste produjo emulsiones estables de buenas a excelentes. Además, se ha sometido a ensayo en campo en una tinta y se encontró que funcionó bastante bien.

Ejemplo 5

(1) Preparación de estabilizadores de emulsión 5-1 a 5-34

Estabilizadores de emulsión 5-1, 5-2 y 5-34

El estabilizador de emulsión 5-1 es un surfactante comercial (Kao Corporation). El estabilizador de emulsión 5-2 es un surfactante comercial (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.). El estabilizador de emulsión 5-34 es una resina alquídica isoftálica de soja (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED).

5 Estabilizadores de emulsión 5-3 a 5-26, 5-28 a 5-33

Se prepararon los estabilizadores de emulsión 5-3 a 5-26, 5-32 y 5-33 mediante el mismo método de síntesis que el descrito en el ejemplo 3. Se prepararon los estabilizadores de emulsión, enumerados 5-28 a 5-31, a partir de monoglicérido y diglicérido. Se cargaron las aminas o el alcohol en el matraz por debajo de su punto de ebullición. El objetivo de cada índice de acidez se muestra en la tabla 2.

10 Estabilizador de emulsión 5-27

15 Se cargaron aceite de linaza (70 partes) y éter de polioxietileno-trimetilpropano (24 partes) en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas y se calentó hasta 220°C. Se hace reaccionar esta mezcla hasta el índice de acidez de cinco o menos. Tras la medición del índice de acidez en cinco o menos, se enfrió entonces el lote hasta 160°C. A esto se le añadió anhídrido maleico (3 partes). Se mantuvo esta mezcla durante una hora. Tras una hora, se retiró una muestra de la mezcla del matraz y se colocó sobre una placa de vidrio con papel blanco bajo ella. A esta muestra se le añadieron 2 gotas de N,N-dimetilanilina. Se mezclaron la muestra y la N,N-dimetilanilina. Cuando apareció color rojo, estaba presente anhídrido maleico libre y se mantuvo adicionalmente la reacción. Cuando no hubo cambio de color, la reacción avanzó a la siguiente etapa.

20 Entonces se enfrió el lote hasta 120°C. A 120°C, se añadió morfolina (3 partes) a lo largo de 90 minutos y se mantuvo durante una hora tras la adición. Tras el mantenimiento de una hora, se elevó la temperatura hasta 205°C. Se mantuvo el lote a esta temperatura hasta que hubo un índice de amina de cero y un índice de acidez de 12-16. Cuando el índice de amina alcanzó el valor de cero y el índice de acidez 12-16, se enfrió el lote hasta 140°C, luego se descargó.

25 Estabilizador de emulsión 5-28

30 Se cargaron aceite de linaza (76 partes) y glicerol (4 partes) en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas y se calentó hasta 240°C. Se mantuvo esta mezcla a 240°C durante 2 horas para intercambiar el éster con catalizador. Tras el intercambio de éster, se enfrió el lote, que era un diglicérido, hasta 160°C. A esto se le añadió anhídrido maleico (14 partes). Se mantuvo esta mezcla durante una hora. Tras una hora, se retiró una muestra de la mezcla del matraz y se colocó sobre una placa de vidrio con papel blanco bajo ella. A esta muestra se le añadieron 2 gotas de N,N-dimetilanilina. Se mezclaron la muestra y la N,N-dimetilanilina. Cuando apareció color rojo, estaba presente anhídrido maleico libre y se mantuvo adicionalmente la reacción. Cuando no hubo cambio de color, la reacción avanzó a la siguiente etapa.

35 Entonces se enfrió el lote hasta 120°C. A 120°C, se añadió morfolina (6 partes) a lo largo de 90 minutos y se mantuvo durante una hora tras la adición. Tras el mantenimiento de una hora, se elevó la temperatura hasta 205°C. Se mantuvo el lote a esta temperatura hasta que hubo un índice de amina de cero y un índice de acidez de 31-35. Cuando el índice de amina alcanzó el valor de cero y el índice de acidez 31-35, se enfrió el lote hasta 140°C, luego se descargó.

40 Estabilizador de emulsión 5-29

45 Se cargaron aceite de linaza (43 partes) y glicerol (9 partes) en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas y se calentó hasta 240°C. Se mantuvo esta mezcla a 240°C durante 2 horas para intercambiar el éster con catalizador. Tras el intercambio de éster, se enfrió el lote, que era un monoglicérido, hasta 160°C. A esto se le añadió anhídrido maleico (30 partes). Se mantuvo esta mezcla durante una hora. Tras una hora, se retiró una muestra de la mezcla del matraz y se colocó sobre una placa de vidrio con papel blanco bajo ella. A esta muestra se le añadieron 2 gotas de N,N-dimetilanilina. Se mezclaron la muestra y la N,N-dimetilanilina. Cuando apareció color rojo, estaba presente anhídrido maleico libre y se mantuvo adicionalmente la reacción. Cuando no hubo cambio de color, la reacción avanzó a la siguiente etapa.

50 Entonces se enfrió el lote hasta 120°C. A 120°C, se añadió morfolina (18 partes) a lo largo de 90 minutos y se mantuvo durante una hora tras la adición. Tras el mantenimiento de una hora, se elevó la temperatura hasta 205°C. Se mantuvo el lote a esta temperatura hasta que hubo un índice de amina de cero y un índice de acidez de 43-47. Cuando el índice de amina alcanzó el valor de cero y el índice de acidez 43-47, se enfrió el lote hasta 140°C, luego se descargó.

55 La tabla 1 describe la identidad del estabilizador de emulsión así como los componentes usados en la preparación de dichos estabilizadores de emulsión.

60

65

Tabla 1

	Tipo de aceite		Punto reactivo		Amina o alcohol	
		% en peso	Razón en peso de MAn/aceite	% en peso		% en peso
Estabilizador de emulsión	5-1	RO(CH ₂ CH ₂ O) _n H éter de polioxietilenglicol				
	5-2	Monooleato de polioxietileno (20)-sorbitano				

Estabilizador de emulsión			Anhídrido maleico (MAn)	(MAn/aceite)*				
3-1	Aceite de linaza polimerizado (Poli LO)	91,7		(MAn/aceite)*	4,3	Morfolina	4,0	
5-3		92		(MAn/aceite)* x 0,9	4		4	
5-4		88		(MAn/aceite)* x 1,0	4		8	
5-5	Barniz n.º 3 (Poli LO)	93		(MAn/aceite)* x 0,9	4	Etanolamina	3	
5-6		94		(MAn/aceite)* x 0,7	3	Morfolina	3	
5-7		96		(MAn/aceite)* x 0,4	2		2	
5-8		98		(MAn/aceite)* x 0,0	0		2	
5-9	Barniz n.º 4 (Poli LO)	92			4		4	
5-10	Barniz n.º 5 (Poli LO)	92			4		4	
5-11	Barniz n.º 6 (Poli LO)	92		(MAn/aceite)* x 0,9	4		Morfolina	4
5-12	Barniz n.º 7 (Poli LO)	92			4		4	
5-13		92			4		4	
5-14	Aceite de linaza (LO)	80		(MAn/aceite)* x 2,9	11		9	
5-15		72		(MAn/aceite)* x 4,4	15		13	
5-16		56		(MAn/aceite)* x 7,2	19	25		
5-17		91			4	Bencilamina	5	
5-18		93		(MAn/aceite)* x 0,9	4	Etanolamina	3	
5-19	Aceite de soja	92			4	4		
5-20	Barniz n.º 6 (Poli LO)	54		(MAn/aceite)* x 7,1	18	Morfolina	28	
5-21	Aceite de linaza	49		(MAn/aceite)* x 9,6	22		29	
5-22	Aceite de linaza	44		(MAn/aceite)* x 11,6	24		32	
5-23		51		(MAn/aceite)* x 7,1	17		Laurilamina	32
5-24	Aceite de linaza	44		(MAn/aceite)* x 7,3	15	Estearilamina	41	
5-25		58		(MAn/aceite)* x 7,0	19	Morfolina	12	
							FARMIN 20D	11
5-26		95		(MAn/aceite)* x 0,4	2	Morfolina	3	
5-27	Éster de óxido de etileno de LO	94		-	3		3	
5-28	Diglicérido de LO	80		-	14		6	
5-29	Monoglicérido de LO	52		-	30		18	
5-30		51		-	30		19	
5-31		51		-	29		20	
5-32		Barniz n.º 3 (Poli LO)		90	(MAn/aceite)* x 0,9	4	Dibutilamina	6
5-33	Barniz n.º 6 (Poli LO)	87		(MAn/aceite)* x 1,0	4	Alcohol tridecílico	9	
5-34	Resina alquídica isoftálica de soja							
5-35	Aceite de linaza polimerizado							
5-36	No surfactante							

Razón en peso de MAn/aceite significa la razón en peso de anhídrido maleico con respecto a aceite insaturado-polimerizado/espesado. Los valores para MAn/aceite en peso se indican como valor X que son múltiplos del valor patrón para el estabilizador de emulsión 3-1. Para el estabilizador de emulsión 3-1 patrón, el aceite de linaza polimerizado (poli LO) es del 91,7% en peso y el anhídrido maleico (MAn) es del 4,3% en peso. Por consiguiente, la MAn/aceite es de $4,3/91,7 (= 0,0469)$, y se especifica como (MAn/aceite).

(2) Preparación de tintas emulsionadas

Se prepararon formulaciones de tinta emulsionada que contenían un estabilizador de emulsión tal como se describió en la tabla 1 y otros componentes tal como sigue:

Tinta para impresión offset de bobina patrón (Amarillo Web world New Advan (tipo N))	94 partes
estabilizador de emulsión (véase la tabla 1)	1 parte
agua	5 partes

Se mezclaron bien las partes totales de cada formulación de tinta usando una mezcladora de laboratorio a 6000 rpm durante 10 minutos, y se obtuvo tinta emulsionada.

La tabla 2 muestra los resultados de las pruebas de tintas emulsionadas usando pruebas con microscopio y Hoover Muller tal como se describió anteriormente. La tabla 2 también contiene los resultados de las pruebas de tolerancia al agua de cada estabilizador de emulsión tal como se describió anteriormente.

Tabla 2

		Índice de acidez seleccionado como objetivo	Tolerancia al agua	Microscopio		Hoover Muller
				Tamaño de agua	Resultado	Separación de agua
Estabilizador de emulsión	5-1	-	13,9	6,3	Δ	×
	5-2	-	11,2	4,8	o	×
Estabilizador de emulsión	3-1	23-27	1,3	Invisible	⊙	Δ
	5-3	29-33	1,4	8,3	Δ	o
	5-4	22-26	1,8	10,0	Δ	o
	5-5	20-24	1,3	5,0	Δ	Δ
	5-6	23-27	1,2	5,1	Δ	o
	5-7	17-21	1,2	9,1	Δ	o
	5-8	8-12	1,1	12,2	Δ	o
	5-9	27-31	1,5	Invisible	⊙	o
	5-10	26-30	1,6	8,4	Δ	o
	5-11	22-26	1,7	8,7	Δ	o
	5-12	20-24	2,2	3,3	o	o
	5-13	16-20	2,4	2,2	o	o
	5-14	42-46	2,7	7,3	Δ	o
	5-15	51-55	3,4	6,1	Δ	o
	5-16	59-63	6,9	2,2	o	o
	5-17	21-25	2,2	13,0	Δ	o
	5-18	15-19	2,4	11,1	Δ	o
	5-19	17-21	2,2	12,2	Δ	o
	5-20	31-35	7,9	5,5	Δ	Δ
	5-21	58-62	9,8	4,2	o	o
	5-22	62-66	10,8	3,9	o	o
	5-23	21-25	2,0	8,3	Δ	o
	5-24	20-24	1,4	2,4	o	o

ES 2 522 296 T3

	5-25	55-59	2,9	2,8	o	o
	5-26	7-11	2,2	4,4	o	o
	5-27	12-16	2,3	8,1	Δ	Δ
	5-28	31-35	2,5	5,3	Δ	Δ
	5-29	43-47	3,3	6,7	Δ	o
	5-30	30-34	3,5	4,0	o	o
	5-31	29-33	3,6	9,7	Δ	Δ
	5-32	25-29	1,0	9,3	Δ	o
	5-33	29-33	1,1	7,3	Δ	Δ

	5-34	-	0,9	6,3	Δ	×
	5-35	-	0,9	16,3	×	×
	5-36	-	-	16~20	×	×

5 Tal como se indicó anteriormente en el presente documento, el tamaño de agua al microscopio indica el grado de emulsión. Cuanto menor es el tamaño de agua, más es la cantidad de agua que se emulsiona finamente en la tinta. La tabla 2 muestra que estabilizadores de emulsión con un índice de tolerancia al agua en el intervalo reivindicado hacen que el tamaño de agua sea más pequeño y permiten el paso de la prueba de separación de agua en un Hoover Muller.

10 La invención se ha descrito en función de realizaciones preferidas de la misma, pero puede aplicarse más ampliamente como entenderán los expertos en la técnica. El alcance de la invención sólo se limita mediante las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5
1. Método de estabilización de una tinta de impresión en emulsión que comprende agua como fase dispersa, comprendiendo el método las etapas de:
- (i) seleccionar un estabilizador de emulsión basándose en un índice de tolerancia al agua de más de 1,0 e igual a o menos de 11,0; y
- 10
- (ii) usar el estabilizador de emulsión para estabilizar el agua,
- en el que el índice de tolerancia al agua es el peso de agua en gramos que se vierte gota a gota en una disolución de 0,5 g de emulsionante en 10 ml de THF cuando la disolución se vuelve turbia.
- 15
2. Método según la reivindicación 1, en el que la tinta es una tinta de secado por calor en emulsión.
3. Método según la reivindicación 2, en el que la tinta comprende un contenido en componentes orgánicos volátiles (COV) de menos del 35% en peso; la tinta comprende agua desde el 5 hasta el 50% en peso de la tinta; y en el que dicha tinta no comprende un polímero de látex.
- 20
4. Método según la reivindicación 3, en el que la tinta tiene una viscosidad de entre 30 y 300 Pa.s (poise).
5. Método según la reivindicación 1, en el que la tinta es una tinta litográfica de impresión en microemulsión de agua en aceite que tiene una viscosidad de entre 30 y 300 Pa.s (poise) y un componente orgánico volátil de menos del 35% en peso.
- 25
6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha fase acuosa es desde aproximadamente el 5 hasta el 50% en peso de la tinta.
- 30
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha fase acuosa es desde aproximadamente el 5 hasta el 20% en peso de la tinta.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha fase acuosa es desde aproximadamente el 10 hasta el 15% en peso de la tinta.
- 35
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho estabilizador de emulsión se prepara haciendo reaccionar un aceite insaturado y/o aceite insaturado polimerizado/espesado con anhídrido maleico seguido por una reacción adicional parcial o completa con una amina para formar una amida o con un alcohol para formar un éster.
- 40
10. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que la cantidad de estabilizador de emulsión presente en la tinta es menos del 5% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 3% en peso.
11. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que la tinta comprende además un polímero soluble en agua.