(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 531 997**

(51) Int. CI.:

C08F 20/02 (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C08F 20/06 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2010 E 10805141 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 2459601**

(54) Título: **Método para la reducción de olores en dispersiones no acuosas**

(30) Prioridad:

30.07.2009 US 229908 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2015

(73) Titular/es:

SUN CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
35 Waterview Blvd.
Parsippany, NJ 07054, US

(72) Inventor/es:

KRISHNAN, RAMASAMY;
SCHNEIDER, MARK y
KLEIN, DAVID

(74) Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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

Método para la reducción de olores en dispersiones no acuosas

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a tecnologías de tinta y relacionadas, y en particular a un método para la reducción de olores en dispersiones no acuosas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

El uso de dispersiones no acuosas (DNA) ha permitido el desarrollo de tintas para impresión de pliegos de secado rápido. Sin embargo, debido o bien a monómeros residuales o bien a fracciones de iniciadores, estas DNA tienen a menudo un olor desagradable.

Tal como se conoce, un monómero residual es un monómero no polimerizado que permanece incorporado en un polímero tras haberse completado la reacción de polimerización. Muchos monómeros residuales tienen mal olor y algunos son incluso tóxicos. Por ejemplo, el ácido acrílico y el ácido metacrílico, así como peróxidos usados como iniciadores, tienen olores desagradables.

Se conocen bien sistemas de polimerización en emulsión acuosa para la producción de muchos tipos de polímeros, incluyendo, por ejemplo, polímeros de estireno-butadieno de tipo caucho así como polímeros que contienen acrilonitrilo ("ACN"). En procedimientos comerciales, se desea minimizar la cantidad de monómero residual en un látex, por diversos motivos. Desde un punto de vista medioambiental, para minimizar la exposición a monómeros hidrocarbonados que puedan ser olorosos o puedan presentar preocupaciones para la salud más graves; desde un punto de vista económico, la eliminación del último del 1,0 al 0,5 por ciento de monómero libre es una etapa significativamente costosa, y desde un punto de vista de la eficacia, en la medida en que los métodos actuales de reducción del monómero residual en látex tienden a requerir mucho tiempo y a ralentizar la producción. Además, estos procedimientos tienden a requerir mucha energía, añadiendo por tanto costes adicionales. Además el procedimiento novedoso permite que un fabricante evite tener que tratar con reglamentos medioambientales referentes a monómeros residuales.

S. M. Englund, en su artículo Monomer Removal from Latex, Chemical Engineering Progress (agosto de 1981), pág. 55, comenta algunos de los problemas a los que se enfrenta la industria. En la producción de látex, la eliminación de monómero hidrocarbonado residual está limitada por la tasa a la que el látex puede ponerse en contacto con una corriente nueva de un fluido, habitualmente vapor de agua, para eliminar el monómero. Por tanto, puede ser necesario poner el látex en contacto con cantidades relativamente altas de vapor de agua para garantizar la eliminación adecuada de monómero residual, lo que puede conducir a diversos tipos de problemas tales como, por ejemplo, espumación, desestabilización del látex o degradación del látex.

La B. F. Goodrich Company ha desarrollado varios métodos para eliminar acrilonitrilo ("ACN") residual de emulsiones poliméricas acuosas. Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 4.251.412 da a conocer un procedimiento para la reducción de ACN residual en un látex mediante la adición de una cantidad estequiométrica de amina para que reaccione con el ACN; la patente estadounidense n.º 4.272.425 da a conocer un procedimiento para reducir el contenido en ACN en látex mediante la adición de catalizador adicional y comonómero con exceso del ACN libre tras una conversión del 90 por ciento de los monómeros; y la patente estadounidense n.º 4.278.582 da a conocer un procedimiento para reducir el contenido en ACN residual de látex mediante la adición de amoniaco, hidróxido de amonio, tioles, sulfuro de hidrógeno y sus sales y carbonatos, fosfatos y silicatos de metales alcalinos y alcalinotérreos.

Otros métodos conocidos para reducir monómeros residuales contemplan la inyección de fluido, habitualmente vapor de agua o un gas inerte, y/o hacer pasar el látex a través de un reactor a presión reducida.

Generalmente en la polimerización en emulsión, la tasa de conversión de la polimerización aumenta rápidamente durante un periodo de inducción temprano. Sin embargo, una vez que la reacción de polimerización alcanza el punto de una conversión del 94%, la tasa de conversión de la polimerización disminuye. Este fenómeno es especialmente llamativo en látex reforzado con caucho, en el que el contenido en monómeros se reduce rápidamente una vez que la tasa de conversión de la polimerización alcanza el 94%. Se cree que esto está provocado por la interrupción de un iniciador (tal como, por ejemplo, un peróxido) para la penetración de monómeros en una partícula de caucho debido a la falta de difusividad. Adicionalmente, un tiempo de reacción más corto puede dar como resultado probablemente una disminución de la tasa de conversión de la polimerización. Mientras tanto, un alto contenido en caucho y un alto contenido en sólidos hacen que sea fácil la migración de monómeros al interior de las partículas de caucho, provocando también, por tanto, una disminución en la tasa de conversión de la polimerización.

También se han propuesto métodos para reducir los monómeros residuales durante la polimerización. Así, la patente alemana n.º 19741188 describe un método que usa un iniciador de cadena larga para la polimerización, el

documento WO2000/014123 describe un método para tratar un compuesto de alfa-hidroxicarbonilo con un antioxidante, la patente estadounidense n.º 6.620.883 introduce un tratamiento con múltiples iniciadores y el documento WO2003/010214 describe un método que incluye la inserción adicional de un tercer monómero tal como acrilato. También se han sugerido métodos para aumentar la eficacia de secado tras el procedimiento de polimerización, o para aumentar el vacío durante la extrusión y la inyección.

Sin embargo, existe un límite en la capacidad de estos diversos métodos para eliminar monómeros residuales. Además, (i) podrían cambiarse las propiedades físicas de la propia resina usando estos métodos, tales como, por ejemplo, su peso molecular, en la medida en que la implementación de estos métodos provoca en general que se produzca polimerización adicional, o (ii) puede disminuirse la productividad mediante un tiempo de reacción más largo.

Además, ninguna técnica anterior se refiere a técnicas para reducir el olor provocado por monómeros residuales o fracciones de iniciadores o reacciones secundarias en dispersiones no acuosas (DNA). Esto es debido a que la introducción de grandes cantidades de agua (tal como, por ejemplo, mediante inyección de vapor de agua, tal como se describió anteriormente) desestabiliza las DNA.

Por tanto, lo que se necesita en la técnica es un método de reducción del contenido en monómero residual en redes cristalinas, más rápido y que consuma menos energía. Lo que se necesita además es un método de este tipo que no cambie adicionalmente las propiedades físicas de la resina o el producto de reacción, o que aumente el tiempo de reacción.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

En realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, puede implementarse un tratamiento químico para reducir drásticamente el olor de las DNA. Un procedimiento de este tipo puede crear tanto un entorno de trabajo más seguro como más grato, así como un producto más seguro y más agradable. Adicionalmente, un tratamiento novedoso de este tipo puede aumentar el tiempo de secado para una DNA así como eliminar la necesidad de costes significativos asociados con la eliminación de monómeros usando técnicas convencionales. En realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, un tratamiento químico de este tipo puede incluir la adición a la DNA de una mezcla de amina/álcali en un disolvente de acoplamiento.

En realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, este procedimiento novedoso puede aplicarse a cualquier DNA usada en diversas aplicaciones y productos, tales como, por ejemplo, pinturas y recubrimientos.

Este procedimiento novedoso contrasta con, por ejemplo, métodos normales de reducción de olores que implican etapas de procesamiento caras tales como, por ejemplo, separación a vacío. Por tanto, la presente invención proporciona una manera de bajo coste de minimizar los olores residuales que surgen de monómeros o fragmentos de iniciadores. Tal como se observa, el tratamiento de la invención incluye una mezcla de amina/álcali en un disolvente de acoplamiento.

Procedimiento de DNA novedoso en dos fases a modo de ejemplo

En realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, pueden prepararse DNA de olor reducido, por ejemplo, en un procedimiento en dos fases. Lo siguiente describe un procedimiento a modo de ejemplo realizado según una realización a modo de ejemplo de la presente invención. Se proporcionan entre corchetes fuentes a modo de ejemplo para los diversos reactivos descritos:

En una primera fase, por ejemplo, puede prepararse un polímero de cubierta en un matraz equipado con un agitador, un termómetro, una entrada de nitrógeno y un condensador. A este matraz pueden añadírsele, por ejemplo, 170,15 g de aceite Magie N-40 [Calumet Specialty Products]. Se calienta el contenido del matraz hasta una temperatura elevada, preferiblemente de 120ºC. Al matraz puede añadírsele entonces, por ejemplo, una mezcla de 196,25 g de metacrilato de isobutilo [Arkema Inc.], 67,5 g de metacrilato de laurilo [Acros Organic] y 5,35 g de ácido acrílico [Arkema Inc.]; y por separado una mezcla de 4,15 g de Luperox 26M50 [Arkema Inc.], 0,55 g de peroxibenzoato de t-butilo [Alfa Aesar] y 53,95 g de Magie N-40 [Calumet Specialty Products], gota a gota a lo largo de 4 horas.

Entonces puede agitarse esta mezcla, por ejemplo, durante aproximadamente 1 hora a una temperatura elevada, de nuevo preferiblemente de aproximadamente 120ºC. Al matraz pueden añadírsele, por ejemplo, 2,12 g de Luperox 26M50 [Arkema Inc.]. Puede agitarse la mezcla a una temperatura elevada, preferiblemente de aproximadamente 120ºC durante aproximadamente 1 hora. Al matraz puede añadírsele el tratamiento novedoso, por ejemplo, 5,0 g de una mezcla de 75,0 g de agua, 9,0 g de hidróxido de potasio al 85% [EMD], 6,0 g de alcohol isopropílico y 10,0 g de dietilamina [EMD], y puede agitarse la mezcla combinada durante aproximadamente 1 hora a una temperatura elevada, por ejemplo, preferiblemente de aproximadamente 120ºC. Tras enfriar, una cubierta a modo de ejemplo de este tipo tenía una viscosidad de 165 Pa-s medida con un reómetro AR1000 equipado con un cono de 4 $cm/^2$ grados al 25%, y un índice de acidez (pH) igual a 6,8.

En una segunda fase, por ejemplo, puede prepararse una DNA en un matraz equipado con un agitador, un termómetro, una entrada de nitrógeno y un condensador. A este matraz pueden añadírsele 158,65 g de aceite Magie N-40 [Calumet Specialty Products] y 160,2 g de la cubierta preparada en la primera fase. Puede calentarse el contenido del matraz hasta una temperatura elevada, preferiblemente de aproximadamente 120ºC, por ejemplo. Al matraz se le añade una mezcla de 78,65 g de metacrilato de metilo [Cyro], 26,6 g de metacrilato de n-butilo [Arkema] y 31,15 g de acrilato de n-butilo [Arkema]; y por separado una mezcla de 2,55 g de Luperox 26M50 [Arkema Inc.], 1,25 g de peroxibenzoato de t-butilo [Alfa Aesar] y 38,85 g de Magie N-40 [Calumet Specialty Products], gota a gota a lo largo de 3 horas. Entonces puede agitarse la mezcla, por ejemplo, a una temperatura elevada, por ejemplo preferiblemente de aproximadamente 120ºC durante aproximadamente 1 hora. Al matraz pueden añadírsele entonces, por ejemplo, 1,40 g de Luperox 26M50 [Arkema Inc.] y 0,70 g de peroxibenzoato de t-butilo [Alfa Aesar]. Puede agitarse la mezcla a una temperatura elevada, por ejemplo, preferiblemente de aproximadamente 120ºC durante aproximadamente 1 hora. Al matraz puede añadírsele entonces el tratamiento novedoso, 5,0 g de una mezcla de, por ejemplo, 75 g de agua, 9,0 g de hidróxido de potasio al 85% [EMD], 6,0 g de alcohol isopropílico y 10,0 g de dietilamina [EMD] y se agita la mezcla durante aproximadamente 1 hora a temperatura elevada, preferiblemente a aproximadamente 120ºC, por ejemplo. La viscosidad de una DNA a modo de ejemplo de este tipo era de 7500 cps [viscosímetro de Brookfield, husillo n.º 4, 60 rpm a 25ºC]

En realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, puede incorporarse una DNA tratada tal como se describió anteriormente en una tinta para impresión de pliegos convencional a un nivel del 10%, y esto lo realizaron los inventores en diversas pruebas. Se imprimió la tinta en una prensa de Heidelberg a una velocidad de aproximadamente 15.000 impresiones/h. Las copias estaban secas al tacto (sometidas a prueba mediante un equipo de prueba de frote Prufbau) en un plazo 10 minutos, mientras que llevó 2 horas que una tinta para impresión de pliegos convencional sin la inclusión de DNA estuviera lo suficientemente seca como para procesarse adicionalmente. Esto señala otra ventaja de las DNA de la invención, porque proporcionan un secado más rápido cuando se incorporan en una tinta, una pintura o un recubrimiento. Como resultado, en procedimientos con NDA según realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, pueden usarse menos secadores y menos tiempo de secado, ahorrando energía, tiempo y otros recursos, y confiriendo también, por tanto, un beneficio económico.

En realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, las DNA tratadas también pueden incorporarse en otros tipos de tintas y recubrimientos que son compatibles con la química asociada. Tales usos pueden incluir, por ejemplo, tintas, pinturas y recubrimientos litográficos, flexográficos, de huecograbado, para tramas y otros.

El disolvente de acoplamiento es soluble en agua y aceite mineral (de modo que puede unirse a componentes hidrófobos así como hidrófilos) y puede ser preferiblemente, por ejemplo, un alcohol, glicol o éter de glicol. En realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, el disolvente de acoplamiento puede ser, por ejemplo, alcohol isopropílico.

En realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, la amina puede ser una alquilamina, tal como, por ejemplo, dietilamina. En realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, otras aminas que podrían usarse solas o en combinación pueden incluir, por ejemplo, trimetilamina, monoetanolamina, N,N-dimetiletilamina, monoisopropilamina, morfolina, N-metildietilamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, N,N-dimetiletanolamina, trietilamina, dietanolamina, N,N-dietiletanolamina, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, N-metildietanolamina. N-etildietanolamina, di-isopropanolamina y trietanolamina.

En realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención los materiales alcalinos pueden ser, por ejemplo, preferiblemente hidróxido de sodio o potasio o hidróxido de amonio, o bien solos o bien en combinación. También se entiende que también podría usarse cualquier otro material alcalino, o bien solo o bien en combinación.

En realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, la cantidad del tratamiento consiste en el 0,1 - 20% en peso, preferiblemente el 0,5 - 5% en peso de la DNA total.

Basándose en una prueba de olor a ciegas, una DNA producida de esta manera tiene menos olor que una DNA producida sin la adición de la mezcla de agua, hidróxido de potasio, alcohol isopropílico, dietilamina.

En una prueba a modo de ejemplo de este tipo, se les facilitó a los participantes muestras “a ciegas” de dos versiones de una DNA y se les pidió que comparasen el olor de una DNA convencional (producida tal como se describió anteriormente, pero sin la adición de la mezcla de la invención a modo de ejemplo, tal como se describió anteriormente, que comprende una mezcla de agua, hidróxido de potasio, alcohol isopropílico, dietilamina) con el de la DNA de la invención (producida tal como se describió anteriormente, con la adición de la mezcla a modo de ejemplo de una mezcla de agua, hidróxido de potasio, alcohol isopropílico, dietilamina). Los participantes asignaron una clasificación de desde 1 (menor olor) hasta 3 (mayor olor) para cada conjunto de DNA. En la tabla 1 a continuación se registran los resultados.

Tabla 1 –Prueba de olor a ciegas

N.º de muestra de DNA	A = DNA comparativa	B = DNA de la invención
1	2	1
2	2	1
3	2	2
4	2	2
5	3	2
6	3	1
7	3	1
8	2	2
9	3	1
10	3	3
11	3	3
12	2	1
13	3	1
14	3	1
15	2	1
Total	38	23
Promedio	2,53	1,53

En realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, un beneficio adicional conferido es una reducción en monómero sin reaccionar, lo que conduce a menores contaminantes transmitidos por el aire, y por tanto estados de salud mejorados. La tabla 2 muestra el porcentaje de diversos monómeros sin reaccionar en una DNA a modo de ejemplo tanto antes como después de que se añadiera el tratamiento de la invención descrito en el presente documento.

Tabla 2 – Porcentaje de monómeros sin reaccionar en DNA

Monómero	DNA antes del tratamiento	DNA después del tratamiento
MMA	0,11%	0,05%
n-BA	0	0
i-BMA	0	0
n-BMA	0	0
LMA	0	0
Total	0,11%	0,05%

En este caso, se determinaron los niveles de monómero sin reaccionar usando un cromatógrafo de gases 5890 serie II de Hewlett Packard con una columna DB5 de 30 metros por 0,25 mm de D.I. que tenía un grosor de película de 0,5 micrómetros, y con detección de ionización de flama. Todos los monómeros en la primera columna estaban presentes originariamente en la DNA, y, tal como se observa, sólo MMA tuvo monómero sin reaccionar significativo tras haberse realizado la reacción de polimerización. El tratamiento de la DNA usando el aditivo novedoso dio como resultado una disminución de tal monómero de MMA sin reaccionar de más de la mitad.

REIVINDICACIONES

1. Método de reducción del olor de una dispersión no acuosa de polímeros acrílicos, que comprende:

añadir una mezcla de amina-álcali en un disolvente de acoplamiento a la dispersión no acuosa, siendo el disolvente de acoplamiento soluble en agua y aceite mineral.

2. Método de optimización de la producción de polímeros acrílicos, que comprende: preparar una dispersión no acuosa en la que se realiza una reacción de polimerización; y añadir un aditivo químico para que se una a cualquier monómero residual y/o fracciones de iniciadores, en el que el aditivo químico comprende una mezcla de amina-álcali en un disolvente de acoplamiento, que es soluble en agua y aceite mineral.

3. Método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el disolvente de acoplamiento es uno o más de un alcohol, glicol o éter de glicol, por ejemplo, alcohol isopropílico.

4. Método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la amina es una alquilamina, por ejemplo, dietilamina.

5. Método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el álcali es uno o más de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de amonio.

6. Método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la amina es una o más de trimetilamina, monoetanolamina, N,N-dimetiletilamina, monoisopropilamina, morfolina, N-metildietilamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, N,N-dimetiletanolamina, trietilamina, dietanolamina, N,N-dietiletanolamina, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, di-isopropanolamina y trietanolamina.

7. Método según la reivindicación 1, en el que la mezcla de amina-álcali comprende agua, hidróxido de potasio, alcohol isopropílico y dietilamina, por ejemplo, la mezcla preparada a partir de una mezcla que tiene las proporciones de 75 g de agua, 9,0 g de hidróxido de potasio al 85% [EMD], 6,0 g de alcohol isopropílico y 10,0 g de dietilamina.

8. Método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la cantidad de mezcla añadida es de desde el 0,1 - 20% en peso de la dispersión no acuosa total, por ejemplo, de desde el 0,5 hasta el 5% en peso de la dispersión no acuosa total.

9. Método según la reivindicación 2 o una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6 u 8 cuando dependen de la reivindicación 2 o de la reivindicación 3, en el que el aditivo químico disminuye el tiempo de secado del polímero.

10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 7 o una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6 u 8 cuando dependen de la reivindicación 1, en el que la mezcla disminuye el tiempo de secado del polímero.