

PCT

Organización y
Digitalización CSA Ltda

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

09-145269

21. EXPEDIENTE N°

54. TÍTULO TINTA PARA HUECOGRABADO CON SECANTE DE

VANADIO.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C09D 11/00

71. SOLICITANTE SICPA Holding S.A.

DOMICILIO Prilly, Suiza

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C. _____

Collegio

2/10



**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

SOLICITUD DE:

1

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☒

Capítulo I.

☐

Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: SICPA Holding S.A.

Dirección: Avenue de Florissant 41, CH-1008,
Prilly, Suiza

Nacionalidad o domicilio: Prilly, Suiza.

Lugar de Constitución: Suiza.

Teléfono:

Fax:

E-mail

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)**

Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6

Teléfono: 6 181088 **Fax:** 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número 41.654.882
TP 20824 CSJ

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

Nombre: VER ANEXOS

Dirección:

Nacionalidad o domicilio:

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2008/058520

Fecha 2 de julio de 2008

Publicación Internacional No. WO 2009/007288 A3

Fecha 15 de enero de 2009

6 TÍTULO (54) TINTA PARA HUECOGRABADO CON SECANTE DE VANADIO.

7 Clasificación Internacional (51) C09D 11/00

8 Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

EUROPA

(32) Fecha

09 de julio de 2007

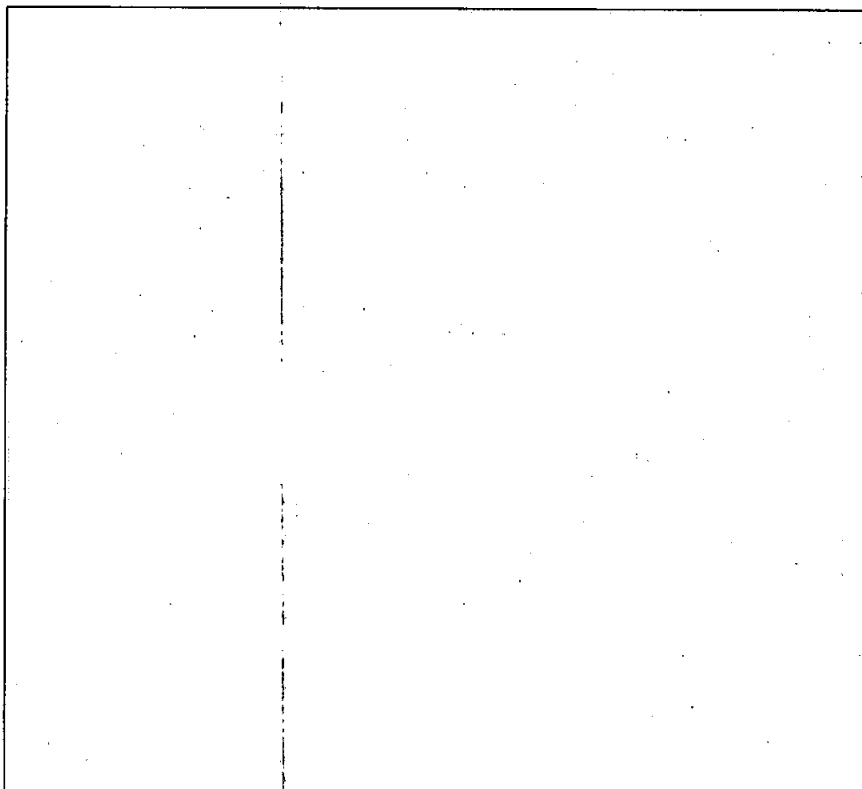
(31) Número de Solicitud

07112020.8

9 Comprobante de pago No. 09 - 90.815

Fecha 2 de diciembre de 2009

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERÍSTICA**12 Solicito la concesión de la patente****NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN****FIRMA:****C.C. 41.654.882****T.P. 20824**

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 899178009-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 90,815
FECHA : DICIEMBRE 2 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-145269- -00000-0000

Fecha: 2009-12-18 15:36:44 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 55

**** CONSIGNACION ****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMBRECIBO DE CAJA				90739	02/12/2009	44,255,000.00

**** C O N C E P T O ****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
	TOTAL :	540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

P-2409
2

P246
P2409
P2409

COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 Fax: (57 1) 6350824 Email: info@clarkemodet.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

Sicpa Holding SA
una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

Suiza

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en
Avenue de Florissant 41, CH-1008 Prilly, Suiza.

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp. 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseñanzas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tuteladas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieran.

Dado y firmado en

a los días de

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned Richard Frey and Dorian Garnier

legal representative(s) of SICPA HOLDING SA

an organization existing under the laws of Switzerland

and in present execution of its business activity, domiciled at Avenue de Florissant 41, CH-1008 Prilly, Switzerland

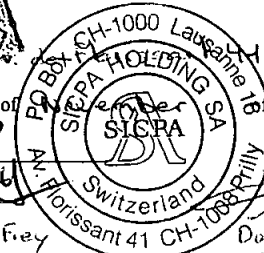
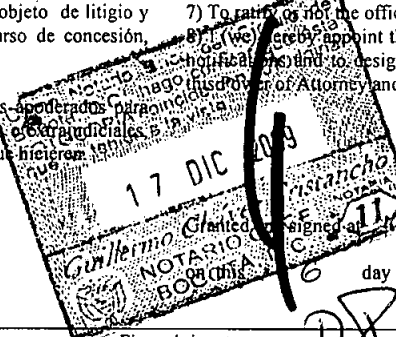
do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute and to revoke such substitutions.

Firma / signature

Richard Frey
General Counsel

Dorian Garnier
Patent Engineer



2/3

Legalization Nr 21'102.-

CERTIFICADO NOTARIAL

(Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

(Poderes otorgados en: El Salvador, Estados Unidos, México y Venezuela)

A los _____ días del mes de _____ de _____
, el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado en _____
firmó de su puño
y letra el documento que antecede.

2. Conoce al (a la) otorgante y que este (a) está legalmente capacitado para el otorgamiento.

3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de _____
de la persona jurídica _____

4. La citada persona jurídica con sede en _____
está legalmente
constituida, que tiene actualmente
existencia legal y que el acto para el cual se ha otorgado este
poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. El otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta, que
esta es legítima y que está facultado para otorgar este poder.
6. Las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5, me constan porque
he tenido a la vista los documentos auténticos.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe
autenticar la firma del Notario Público.

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____ de _____
, el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado en _____
firmó en su presencia
el documento que antecede, conoce al otorgante y que este está
legalmente capacitado para el otorgamiento.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe
autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Cónsul de Colombia o ante
quien se otorgue, debe expedir una certificación dejando constancia
1) de la existencia legal de la sociedad, 2) de que esta ejerce
actualmente su objeto social, y 3) de que la persona o personas que
otorgan el poder están facultadas para hacerlo, dejando
constancia así mismo de que tuvo a la vista las pruebas que acreditan
tales circunstancias.

**LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA
O POR APOSTILLA**

NOTARIAL CERTIFICATE

(When the applicant is a CORPORATION)

(Powers of attorney granted in: El Salvador, Mexico, U.S.A. and Venezuela)

This eleventh day of November two thousand and nine,
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. Mr Richard FREY and Mr Dorian GARNIER
(name of the person who signs the power of attorney)

of _____ legal _____ age _____ and _____ domiciled
in Pully and Lausanne set his hand on
the foregoing document.

2. The grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to
execute the document.

3. The grantor has executed the foregoing document in his capacity
of General Counsel and Patent Engineer
of the juridical person _____

4. The mentioned juridical person with place of business in Prilly

is duly organized, has actual legal existence and that the purposes for
which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate
purposes.

5. The grantor has in fact the referred quality and that his/her representa-
tion is legal and that he/she is empowered to grant this power of
attorney.

6. I have based the above certifications 3, 4 and 5, on the authentic documents
which for such purpose were exhibited to me.

maurice
Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary
Public.

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUAL)

On this _____ day of _____
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. _____
(name of the person who signs the Power of Attorney)

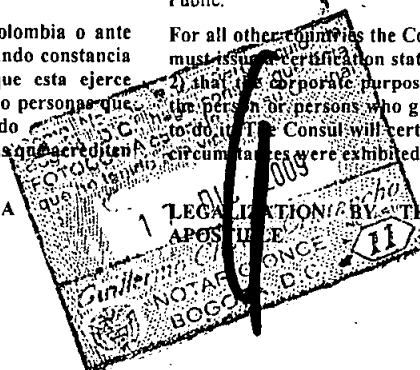
of legal age and domiciled at _____
signed in his presence the foregoing
document, the grantor is to him personally known and that he/she has legal
capacity to execute the document.

Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary
Public.

For all other countries the Colombian Consul or before who it is granted
must issue a certification stating 1) the legal existence of the corporation,
2) that its corporate purposes are actually being accomplished, 3) that
the person or persons who grant this Power of Attorney are empowered
to do so. The Consul will certify also that the documents evidencing those
circumstances were exhibited to him.

**LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA
O POR APOSTILLA**



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Pays: SUISSE

Le présent acte public

2. a été signé par M. Habs

3. agissant en qualité de notaire

4. est revêtu du sceau/timbre de Martin HABS
NOTAIRE

Attesté

5. à Lausanne 6. le 12 novembre 2009

7. par la Chancellerie d'Etat du Canton de Vaud

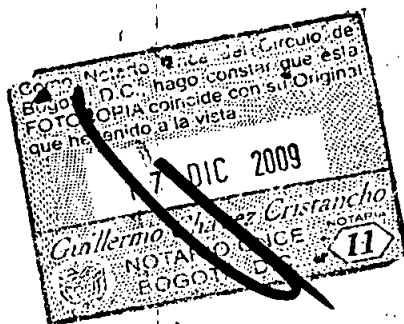
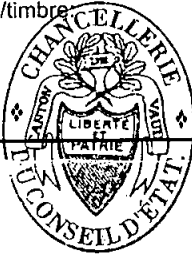
8. sous No 12576

9. Sceau/timbre

10. Signature

pr le Chancelier d'Etat:

Patrick JUNGO



APOSTILLA

(Convenio de la Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: Suiza

Este documento Público

2. Firmado por: M. Habs

3. Actuando en calidad de: Notario

4. Lleva el sello de la Notaria de Martin Habs

CERTIFICADO

5. En Lausanne

6. El 12 de noviembre de 2009

7. Por la Cancillería de Estado del Cantón de Vaud

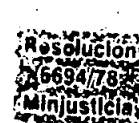
8. Con el No. **12576**

9. Sello de la Chancillería del Consejo de Estado

10. Firma:

Por el Canciller del Estado

PATRICK JUNGO



MINISTERIO DE
RELACIONES
EXTERIORES

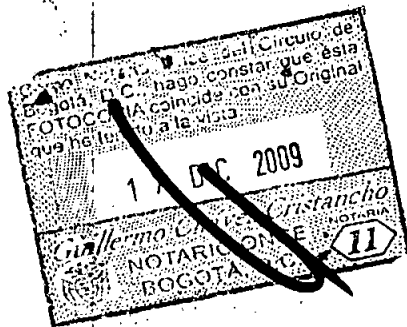
NO ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

150559

2009 DEC 15 A 10:08

CLEMENCIA PAREDES
COTA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA U.C.



Legalization Nr 21'100.-

I, Martin HABS, Notary Public in Lausanne (Canton of Vaud, Switzerland), do hereby certify the authenticity by comparison with the original specimens deposited in the notary's office of the signatures affixed on the back of the present page by :

- Mr Olivier LEFEBVRE, French citizen, residing in Lausanne, who justified about his identity with his French identity card number 0512GVA00564, delivered on December 21, 2005;
- Mr Christophe SCHALLER, from Wünnewil-Flamatt, residing in Ollon, who justified about his identity with his Swiss identity card number 004228076, delivered on July 3, 2000;
- Mr Pierre DEGOTT, French citizen, residing in Crissier, who justified about his identity with his French passport number 04FE00223, delivered on July 28, 2004;
- Mr Edgar MÜLLER, from Hellikon, residing in Fribourg, who justified about his identity with his Swiss passport number F0918999, delivered on April 16, 2004;

and

- Mr Richard FREY, from Oberhof, residing in Pully, who justified about his identity with his Swiss identity card number 003030188, delivered on October 30, 1998 and Mr Dorian GARNIER, French citizen, residing in Lausanne, who justified about his identity with his French passport number 04EE01543, delivered on July 8, 2004, who duly signed for and on behalf of SICPA HOLDING SA, an incorporated Swiss company with its legal head office in Prilly (Canton of Vaud, Switzerland).

Lausanne, this eleventh day of November two thousand and nine.



Martin HABS

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

si: SUISSE

présent acte public

signé par *M. HABS*

sant en qualité de *notaire*

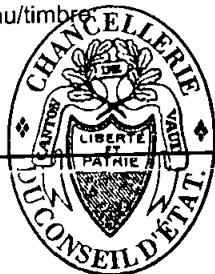
revêtu du sceau/timbre de *Martin HABS*
NOTAIRE

Attesté
Lausanne 6. le *12 novembre 2009*

la Chancellerie d'Etat du Canton de Vaud

s No *12577*

au/timbre



10. Signature
pr le Chancelier d'Etat:

Patrick JUNCO
Patrick JUNCO

Clarke, Modet & C^o

COLOMBIA

E-MAIL: info@clarkemodet.com.co
SANTAFÉ DE BOGOTÁ, A.A. 92397 COLOMBIA

CESION

El (la) abajo firmante (En adelante EL CEDENTE)

Müller, Edgar
Lefebvre, Olivier
Schaller, Christophe
Degott, Pierre
en su carácter de inventor / diseñador

con domicilio en:

por el presente documento declara que cede todos y cada uno de los derechos que le corresponden o puedan corresponderle sobre la siguiente invención, modelo de utilidad, diseño industrial

PCT/EP2008/058520

a:

Sicpa Holding SA.

con domicilio en

Avenue de Florissant 41, CH-1008 Prilly, Suiza

En prueba de la mutua aceptación de esta cesión ambas partes CEDENTE y CESIONARIO firman el presente documento.

Dado y firmado en

A los Días de

De

El Cedente /The Assignor

El Cesionario/The Assignee

Este documento debe ser otorgado ante Notario público y legalizado por el Cónsul de Colombia) o por Apostilla

ASSIGNMENT

The undersigned (Hereinafter THE ASSIGNOR)

LEFEBVRE, Olivier
SCHALLER, Christophe
DEGOTT, Pierre
MÜLLER, Edgar

Inventor /designor of
domiciled at

Rue César Roux 4, CH-1005 Lausanne, Switzerland
Rue de la Tour 49, CH-1867 Ollon, Switzerland
Chemin des Falaises 15, CH-1023 Crissier, Switzerland
Rue P.-A. de Faucigny 7, CH-1700 Fribourg, Switzerland

do hereby declares that it assigns all and each of his rights and privileges on the following invention, industrial design, utility model

PCT/EP2008/058520

to **SICPA HOLDING SA**

with domicile in

Avenue de Florissant 41, CH-1008 Prilly, Switzerland

As a proof of the mutual acceptance of this assignment, both parties ASSIGNOR and ASSIGNEE sign the present document.

Granted and signed at Prilly
on this 9th day of November of 2009

LEFEBVRE, Olivier
El Cedente /The Assignor

SCHALLER, Christophe
El Cedente /The Assignor

DEGOTT, Pierre
El Cedente /The Assignor

MÜLLER, Edgar
El Cedente /The Assignor

El Cesionario/The Assignee

(This document must be signed before Notary Public and legalized before the Colombian Consul) or by Apostille

Richard Frey
General Counsel
SICPA HOLDING SA

Dorian Gaudier
Patent Engineer
SICPA HOLDING SA

APOSTILLA

(Convenio de la Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: Suiza

Este documento Público

2. Firmado por: M. Habs

3. Actuando en calidad de: Notario

4. Lleva el sello de la Notaria de Martin Habs

CERTIFICADO

5. En Lausanne

6. El 12 de noviembre de 2009

7. Por la Cancillería de Estado del Cantón de Vaud

8. Con el No. **12577**

9. Sello de la Chancillería del Consejo de Estado

10. Firma:

Por el Canciller del Estado

PATRICK JUNGO

MINISTERIO DE
RELACIONES
EXTERIORES
150547
Clemencia Paredes
COPIA FIRMADA APARECE EN EL
DOCUMENTO DE SENPENNA
LAS FUNCIONES INDICADAS
NO ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO
2009 DEC 15 A 9:51
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

Resolución
6694/78
Ministerio de
Clemencia Paredes Tejada
TRADUCTORA OFICIAL
ENGLISH - FRENCH - SPANISH
INGLAIS - FRANÇAIS - ESPAGNOL

LEGALIZACIÓN Nr. 21'100

Yo, Martin Habs, Notario Público de Lausana (Cantón de Vaud, Suiza) certifico por medio del presente documento la autenticidad por comparación con las muestras originales depositadas en la Notaría, de las firmas puestas en la parte posterior de la presente página por las siguientes personas:

- Señor Olivier Lefebvre, ciudadano francés, residente en Lausana, quien justificó su identidad por medio de su tarjeta de identificación francesa No. 0512GVA00564, expedida el 21 de diciembre de 2005;
- Señor Christophe Schaller, de Wünnewill-Flamatt, residente en Ollon, quien justificó su identidad con su tarjeta de identificación suiza No. 004228076, expedido el 3 de julio de 2000;
- Señor Pierre Degott, ciudadano francés residente en Crissier, quien justificó su identidad por medio del pasaporte francés No. 04FE00223, expedido el 28 de julio de 2004;
- Señor Edgar Müller, de Hellikon residente en Friburgo, quien justificó su identidad por medio del pasaporte suizo No. F0918999, expedido el 16 de abril de 2004; y
- Señor Richard Frey de Oberhof, residente en Pully, quien justificó su identidad por medio de su tarjeta de identificación suiza No. 003030188, expedido el 30 de octubre de 1998; y

- Señor Dorian Garnier, ciudadano francés, residente en Lausana, quien se identificó por medio del pasaporte francés No. 04EE01543, expedido el 8 de julio de 2004;

Quienes firmaron de la debida manera en nombre de SICPA HOLDING S.A., una compañía suiza con sede legal en Prilly, Cantón de Vaud, Suiza.

Lausana, este día once (11) de noviembre de 2009.

Firmado

Sello: "Martin Habs, Notario"

Hay una apostilla de Suiza, en lengua francesa, fechada el 12 de noviembre de 2009, con el No. 12577 y firmada por Patrick Jungo.

FIN DE LA TRADUCCIÓN

Certificación:

Certifico que la presente es una traducción auténtica y completa del inglés al español del documento adjunto, la cual he elaborado según mi leal saber y entender.

Documento: "Sicpa Holding S.A. - Legalización"

Fecha: 10 de diciembre de 2009.

Traductor: Jorge Enrique Sierra Reyes (Sello y firma digital debidamente registrados ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia)

Licencia # 376 de 1993, expedida por el Ministerio de Justicia.

Dirección: Carrera 15 # 99-13 Of. 411, Bogotá, D.C.

Teléfonos: (571) 218 2308, (571) 623 2925.

E-mail: hreseser1@yahoo.com

Traducción # 14-269

Traductor Oficial
JORGE E. SIERRA REYES
Licencia 376 - 1993 Minjusticia

ANEXOS

INVENTORES

1.)

LEFEBVRE, Olivier

(Rue César Roux 4, CH-1005 Lausanne, Suiza);

2.)

SCHALLER, Christophe

(Rue de la Tour 49, CH-1867 Ollon, Suiza);

3.)

DEGOTT, Pierre

(Chemin des Falaises 15, CH-1023 Crissier, Suiza);

4.)

MÜLLER, Edgar

(Rue P.A. de Faucigny 7, CH-1700 Fribourg, Suiza).

TINTA PARA HUECOGRABADO CON SECANTE DE VANADIO

Resumen

Tinta de secado oxidativo para impresión por huecograbado, que comprende un polímero que cura oxidativamente, un tensioactivo macromolecular aniónico, un componente de cera, y una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO^{2+}), como agente secante inductor de la oxipolimerización.

TINTA PARA HUECOGRABADO CON SECANTE DE VANADIO

Campo de la invención

La invención se refiere al campo de las tintas para impresión. La misma concierne a una tinta para impresión de secado oxidativo, de base al aceite, en particular para el proceso de impresión por plancha de cobre grabada (huecograbado o *intaglio*), que comprende vanadio como agente secante, que se utiliza en combinación con un tensioactivo macromolecular aniónico.

Antecedentes de la invención

Tintas para impresión de secado oxidativo se utilizan para imprimir documentos que deben perdurar durante largo tiempo y soportar condiciones ambientales adversas, por ejemplo como es el caso del papel moneda y los documentos de identidad. El secado oxidativo es en particular útil en procesos de impresión tales como el huecograbado con plancha de cobre y en el proceso de impresión *offset*, que se basan en tintas pastosas, de base al aceite de alta viscosidad (3 Pa*s o más).

El proceso de impresión por huecograbado con plancha de cobre, que se emplea tradicionalmente para imprimir papel moneda, más frecuentemente se lleva a cabo con tintas de secado oxidativo, a base de resina alquídica. Los grupos alquídicos en la misma se seleccionan entre los ácidos grasos insaturados, derivados de aceite de lino, aceite de tung, resina de lejías celulósicas, así como de otros aceites secantes con un índice de yodo de por lo menos 100, según saben las personas con experiencia ("Drying Oils": Römppp Lexikon "Lacke und Druckfarben", 1998, p. 583; Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, Vol. 23, p. 425 y siguientes).

Las tintas antedichas deben contener un agente secante (secante), que

es un catalizador de polimerización por oxidación. Después de exponer la tinta impresa al aire, el secante reacciona con el oxígeno del aire, formando radicales libres. Dichos radicales, a su vez, inician reacciones de reticulación relacionadas con la cercanía de las posiciones insaturadas (uniones dobles carbono-carbono) de los grupos alquílicos.

Tradicionalmente, dicho agente secante (secante) se selecciona entre el grupo de los *jabones metálicos*, que comprende a las sales de ácidos grasos de cadena larga con un metal polivalente, como por ejemplo cobalto, manganeso, calcio, circonio, y cerio. Las sales de dicho tipo son solubles en aceite y de esa manera son compatibles con las tintas de base al aceite en las cuales se utilizan.

El agente secante debe comprender un componente secante primario, que es un ion metálico capaz de existir, en las condiciones de la aplicación, en más de un estado de oxidación. Los iones de los elementos químicos con números 23 a 29, así como aquellos de ciertos otros elementos químicos, son potencialmente útiles como componentes secantes primarios. Los jabones de manganeso muestran una acción secante lenta, mientras que los jabones de cobalto se conocen como secantes rápidos. Comúnmente se utilizan mezclas de ambos para obtener un mejor rendimiento de secado.

Los jabones de calcio y/o circonio, así como los de cerio frecuentemente se agregan como agentes coadyuvante de secado (componentes secantes secundarios), para acelerar aún más el proceso de secado (véase DIN ISO 4619 "Trockenstoffe für Beschichtungstoffe").

Los compuestos con metales de carboxilatos que contienen alquilenóxido, fosfonatos y sulfonatos, como agentes secantes reductores del

tiempo de secado para pinturas de secado oxidativo, fueron revelados en DE 4 236 697 A1 (Henkel KGaA). Cobalto, manganeso, hierro, plomo, vanadio, cerio, circonio, calcio, estroncio, bario, bismuto, cinc y estaño han sido reivindicados como componente metálico del agente secante.

Los jabones de metales tales como plomo y cinc frecuentemente han sido utilizados en el pasado como componentes del agente secante. Sin embargo, el aumento de la conciencia sobre los problemas ambiental ha llevado, a prohibir dichos metales para las aplicaciones en bienes de consumo. El uso del cobalto también podría ser prohibido en el futuro para dichas aplicaciones debido a las mismas razones.

En consecuencia, existe un fuerte interés en desarrollar sistemas secantes libres de cobalto, que puedan sustituir a los secantes que contienen cobalto que se utilizan tradicionalmente en tintas para impresión y composiciones de recubrimiento. Sin embargo, ninguno de los sistemas secantes libres de cobalto que se revelan en el arte ha alcanzado el rendimiento de los secantes convencionales que contienen cobalto en las tintas para impresión.

EP-A-1 394 230 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.) revela un secante libre de cobalto para tintas para impresión que secan por polimerización por oxidación, que se basa en una mezcla de jabones de ácido graso con manganeso y cerio. WO-A-06/03831 del mismo solicitante revela una composición de recubrimiento donde parte del secante se reemplaza por una enzima lipooxidasa. WO-A-03/093384 (ATO B.V., - Países Bajos) revela sistemas secantes basados en manganeso y/o hierro, cuya acción es acelerada por agregado de biomoléculas reductoras, como por ejemplo ácido

ascórbico o sus derivados.

Un potencial sustituto del cobalto en las composiciones secantes es el vanadio. Este elemento es omnipresente y relativamente abundante en la corteza terrestre (136 ppm; elemento 19^{vo} en abundancia después del circonio, carbono y azufre, y antes del cloro, cromo y níquel), y por lo tanto no es probable que presente un problema si se utiliza en bienes de consumo. Este no es el caso del cobalto, que por un lado es un elemento de trazas esencial (29 ppm; el 30^{vo} elemento en abundancia), pero cuya concentración biodisponible debería, por otro lado, estar comprendida dentro de límites bien conocidos, ya que cualquier exceso de este elemento es tóxico para los seres vivos. El manganeso, por otro lado, es abundante y omnipresente en la corteza terrestre (1060 ppm; el 12^{vo} elemento en abundancia), de tal manera que se puede utilizar sin limitaciones ambientales.

Los compuestos de vanadio han sido utilizados como catalizadores de oxidación y se describen como agentes secantes para composiciones de recubrimiento. F.H. Rhodes et al., *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 14, No. 3, p. 222-4 (1922), y R. Swehten, *Farben-Zeitung*, 32, p. 1138-9 (1927), donde el primero un informe sobre el uso de resinatos y linolatos de vanadilo para este propósito. Los resultados informados han sido cuestionados, sin embargo, por F. Hebler, *Farben-Zeitung*, 32, p. 2077-8 (1927), donde se muestra que los compuestos de vanadio indicados tenían un desempeño claramente inferior, en comparación con los usuales agentes secantes de cobalto y manganeso. Esta afirmación es confirmada por la histórica ausencia, hasta hoy en día, del vanadio en los agentes secantes comerciales.

En años recientes, ha vuelto a surgir el interés en los secantes de vanadio, y las pruebas de comparación llevadas a cabo por R.W. Hein, *Double Liaison Physique, Chimie et Economie des Peintures et Adhésifs*, No. 492-493, p. 31-2, mostraron que los jabones de vanadio se pueden utilizar por cierto como agentes secantes para resinas alquídicas emulsionables; las velocidades de secado para comparación informadas fueron las siguientes: Co/Mn: 5 horas; V: 12 horas; V/Mn: 8 horas; V/Co: 4 horas. Se informó que el secado también depende de la presencia de aceleradores de secado, como por ejemplo bipyridina, que se utilizó en todas las pruebas.

Recientemente, en US 6.063.841 (Link et al.; Borchers GmbH) se revelaron compuestos de vanadio especiales como agentes secantes para lacas de secado oxidativo, que contienen agua. El preferido de dichos agentes secantes son las soluciones acuosas de sales solubles en agua del ion vanadilo (VO^{2+}), por ejemplo carboxilatos de vanadilo, en particular oxalato de vanadilo, o fosfatos de vanadilo.

Aunque dichos agentes secantes se dirigen a aplicaciones en formulaciones de tinta a base de agua y no muestran ningún efecto secante en las tintas para impresión de base al aceite comunes, ahora los inventores han descubierto sorprendentemente que, sin embargo, en ciertas condiciones las sales de vanadilo (VO^{2+}) pueden reemplazar con ventaja a los secantes de cobalto en ciertos tipos de tintas para impresión de base al aceite, y que el sistema secante libre de cobalto que se obtiene como resultado aún supera en ciertos aspectos al rendimiento de los secantes a base de cobalto-manganeso clásicos.

Resumen de la invención

Los inventores han descubierto que las sales de vanadio, preferiblemente vanadio tetravalente, en la forma de ion vanadilo (VO^{2+}), se pueden utilizar como un eficiente agente secante para el secado oxidativo de una clase de tintas para impresión de base al aceite en particular, que se utilizan, entre otras cosas, para el proceso de impresión por huecogrado con plancha de cobre.

Los inventores descubrieron que las tintas para impresión de base al aceite se pueden secar con éxito con sales de vanadio, preferiblemente sales vanadilo, si dichas tintas comprenden un tensioactivo macromolecular aniónico según se revela en EP-A 0 340 163 (Amon et al.); cuyo contenido se incorpora aquí como referencia. La sal de vanadilo soluble, que puede ser sulfato de vanadilo, oxalato de vanadilo, etc., se agrega aquí a la tinta para impresión puro o en la forma de una solución que se puede mezclar con agua. Como alternativa, se puede utilizar un producto comercial equivalente, como por ejemplo Borchers® VP 9950, que contiene iones vanadilo.

Es esencial que la tinta de base al aceite comprenda un tensioactivo macromolecular aniónico con dichas características. La presencia de la sal de vanadio sola no da como resultado ningún efecto secante suficiente.

Como alternativa, un compuesto secante se puede hacer primero agregando una sal de vanadio soluble, preferiblemente una sal de vanadilo, como por ejemplo sulfato de vanadilo, oxalato de vanadilo, etc., o un producto comercial equivalente que contenga iones vanadilo, como por ejemplo Borchers® VP 9950, puro o en la forma de una solución que se puede mezclar con agua a dicho tensioactivo macromolecular aniónico, y subsiguientemente se puede agregar el compuesto secante que contiene ion vanadilo que se

obtiene como resultado a la tinta para impresión.

El compuesto de vanadio también se puede agregar al tensioactivo macromolecular aniónico o a la tinta para impresión en otro estado de oxidación que no sea cuatro (es decir ion vanadilo; VO^{2+}); notablemente, se puede utilizar cualquier compuesto soluble de vanadio, con un estado de oxidación dentro del rango entre +II y +V, como por ejemplo óxido de vanadio (V) (V_2O_5), metavanadato de amonio (NH_4VO_3), VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 etc.; dichas formas eventualmente se convertirán *in situ* en el ion vanadilo, por hidrólisis y/o bajo la influencia de agentes reductores o del oxígeno del aire, respectivamente.

Preferiblemente, además del ion vanadilo, en el agente secante o en la tinta también hay presente por lo menos un catión secante adicional, como por ejemplo ion manganeso (II) (Mn^{2+}). Dicho por lo menos un catión adicional se puede agregar al tensioactivo macromolecular aniónico o a la tinta para impresión exactamente de la misma manera que el ion vanadilo.

También se pueden agregar cationes calcio y/o circonio, entre otras cosas, como cationes coadyuvantes de secado (componentes secantes secundarios). La velocidad y eficiencia del secado se puede mejorar más mediante la presencia de los aceleradores de secado, por ejemplo según se describe en Gorkum et al., Coord. Chem. Rev. 249(2005), 1709-1726, especialmente en la página 1719-1722.

El agente secante (secante) se puede preparar por adelantado como una solución, y se puede agregar en cantidades apropiadas al tensioactivo macromolecular aniónico o a la tinta para impresión en el momento de su formulación. El solvente para formar el agente secante es preferiblemente agua

o un solvente orgánico que se puede diluir con agua.

La tinta para impresión a la que se agregará el secante debería contener por lo menos un material que cure oxidativamente. Las personas con experiencia conocen dichos materiales, y los mismos pueden ser de origen natural o sintético. Los materiales de origen natural que curan oxidativamente típicos son aceite de lino, aceite de tung, resina de lejías celulósicas y otros aceites secantes con un índice de yodo de por lo menos 100. Los materiales de origen sintético que curan oxidativamente típicos son las resinas alquídicas. Las mismas típicamente se obtienen por esterificación de una mezcla que comprende uno o más ácidos carboxílicos polihídricos o derivados de ácido, como por ejemplo anhídrido maleico, los ácidos o anhídridos (orto-, iso-, tere-) ftálicos, y/o sus equivalentes hidrogenados, etc., y uno o más ácidos grasos insaturados de origen natural, con uno o más alcoholes polihídricos, como por ejemplo etilenglicol, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, etc. Los productos que se obtienen como resultado son, dependiendo de las materias primas y las condiciones de proceso, resinas más o menos viscosas, con más o menos grupos insaturados y más o menos grupos ácido carboxílico.

Además del material que cura oxidativamente, la tinta para impresión a la que se agregará el secante de acuerdo con la presente invención debe contener un tensioactivo macromolecular aniónico (AMS). Los tensioactivos macromoleculares, que también se denominan tensioactivos poliméricos, son conocidos para las personas con experiencia (por ejemplo EP-A 0 798 320; US 5.484.895; WO-A 2004/111165). Dependiendo de las funcionalidades químicas presentes, los tensioactivos macromoleculares pueden ser aniónicos, catiónicos, o no iónicos. Típicamente, los tensioactivos macromoleculares

comprenden una porción de las moléculas de polímero que tienen una afinidad por una primera fase, por ejemplo una fase hidrofóbica, y una porción de las moléculas de polímero que tiene una afinidad por una segunda fase, por ejemplo una fase hidrofílica. El polímero AMS puede ser un copolímero de bloques que contienen un bloque de unidades de monómero hidrofóbico que se repiten y un bloque de unidades de monómero hidrofílico que se repiten. El polímero AMS también puede ser un polímero injertado que contiene a polímero principal o esqueleto oligomérico, con afinidad por una primera fase, y cadenas poliméricas u oligoméricas pendientes, con afinidad por una segunda fase.

Los tensioactivos macromoleculares aniónicos de acuerdo con la presente invención que son apropiados deben ser capaces de interactuar con las sales de vanadio, para así dar como resultado una actividad secante efectiva en de las tintas de la presente invención.

Un tensioactivo macromolecular aniónico apropiado se obtiene por neutralización con bases orgánicas o inorgánicas de por lo menos uno de los siguientes polímeros:

a. Productos de la reacción de adición del ácido fumárico o anhídrido maleico a aceites vegetales insaturados, aductos de resinas fenólicas y aceites vegetales, o resinas del tipo polibutadieno (que tienen un índice de acidez comprendido entre 10 y 250 mg de KOH/g de resina), poliamidas, poliéteres.

b. Resinas alquídicas y resinas alquídicas modificadas (resinas alquídicas modificadas fenólicas, epoxi, de uretano, de silicona, acrílicas o vinílicas). El índice de acidez está comprendido entre 10 y

150 mg de KOH/g de resina.

c. Resinas epoxi y resinas epoxi modificadas con grupos ácido carboxílico. El índice de acidez está comprendido entre 30 y 200 mg de KOH/g de resina.

d. Resinas poliéster saturadas y resinas poliéster saturadas modificadas (índice de acidez entre 50 y 250 mg de KOH/g de resina).

e. Polímeros y copolímeros que contienen entre 2 y 100% de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o ácido maleico y/o ácido estireno sulfónico (índice de acidez entre 20 y 150 mg KOG/g de resina).

f. Productos de la reacción de condensación de colofonia y ésteres de colofonia con aceites vegetales y/o resinas del tipo fenólico.

g. Éteres de celulosa de tipo aniónico.

h. Polímeros que comprenden grupos fosfato y/o fosfonato.

La tinta para impresión para la aplicación preferida, es decir el proceso de impresión por plancha de cobre grabada (huecograbado), también contiene pigmentos y/o cargas, como el colorante y los agentes formadores de viscosidad. Las tintas para impresión por huecograbado tienen una consistencia pastosa y tienen una viscosidad de por lo menos 3 Pa·s a 40°C (velocidad del esfuerzo transversal 1000 s⁻¹), medida en un aparato Haake Roto-Visco RV1. Los pigmentos y cargas forman juntos aproximadamente un 60% del peso total de la tinta, y constituyen una importante barrera para la difusión de oxígeno dentro de la tinta impresa, haciendo más lento el proceso de secado. Debido al espesor de la capa de tinta (típicamente 50 micrómetros) que se aplica mediante impresión por huecograbado, la eficiencia del sistema secante es crucial. Aquellos con experiencia conocen bien los pigmentos y

cargas que se pueden utilizar en tintas para impresión por huecogrado y aquí no es necesaria una mayor descripción.

Las tintas para impresión por huecogrado también requieren que durante el proceso de impresión en la tinta haya presente un componente de cera. El papel de la cera es doble: en primer lugar, esta contribuye a reducir el traspaso de la imagen. En segundo lugar, la misma lubrica la superficie del rodillo limpiador durante la operación de impresión, reduciendo la fricción entre el rodillo limpiador y la placa de impresión y prolongando el tiempo de vida útil de la costosa placa de impresión. Aquellos con experiencia conocen bien los componentes de cera que son útiles en las tintas para impresión por huecogrado. Los ejemplos de componentes de cera apropiados son cera de polietileno (tal como PE 130 de Hoechst) o Cera Carnaúba.

Por lo tanto, la tinta preferida de la presente invención comprende un componente de cera, así como pigmentos y/o cargas, de tal manera de hacer una tinta para impresión por huecogrado con una viscosidad de por lo menos 3 Pa's a 40°C (velocidad del esfuerzo transversal 1000 s⁻¹), medida en un aparato Haake Roto-Visco RV1. Por supuesto, las tintas de la presente invención pueden comprender aditivos adicionales que se utilizan convencionalmente en tintas para impresión por huecogrado y que aquellos con experiencia conocen bien.

La invención también revela un proceso para hacer y usar la tinta de secado oxidativo para impresión por huecogrado, así como un proceso para hacer y usar el compuesto secante intermediario, que contiene el tensioactivo macromolecular aniónico y el secante de vanadio.

El proceso para producir una tinta de secado oxidativo para impresión

por huecograbado de acuerdo con la presente invención comprende el paso de agregar una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO^{2+}), como agente secante inductor de oxipolimerización a una mezcla que comprende por lo menos un material secante por oxidación, y por lo menos un tensioactivo macromolecular aniónico, junto con un componente de cera.

El proceso para producir un compuesto secante de acuerdo con la presente invención comprende el paso de agregar una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO^{2+}), como el agente secante inductor de oxipolimerización a un tensioactivo macromolecular aniónico en un solvente apropiado. Solventes útiles para llevar a cabo el proceso se seleccionan entre el grupo que consiste en solventes orgánicos polares, como por ejemplo tetrahidrofurano (THF) u otros similares. El solvente se puede retirar una vez que los reactivos se han mezclado íntimamente. La formación del producto es visible por el cambio de color de la mezcla de reacción de azul a verde.

Otro proceso adicional para producir una tinta para impresión de secado oxidativo comprende el paso de agregar un compuesto secante de acuerdo con la invención a por lo menos un material secante por oxidación, preferiblemente a una resina alquídica.

El compuesto secante de acuerdo con la invención se puede utilizar en una tinta para impresión de secado oxidativo, preferiblemente en una tinta para impresión por huecograbado con plancha de cobre grabada. La tinta que se obtiene como resultado se puede utilizar para imprimir documentos de seguridad, en particular para la impresión de papel moneda.

Breve Descripción de las Figuras

La **Figura 1** ilustra esquemáticamente la naturaleza química del

compuesto secante que contiene vanadio de la presente invención. El compuesto secante contiene vanadio preferiblemente en el estado de oxidación (4+) (ion vanadilo, VO^{2+}), unido a los grupos carboxilato del tensioactivo macromolecular aniónico (AMS), en presencia de moléculas de agua. El AMS también puede contener residuos de ácido graso, que puede ser insaturado, y que están unidos a un esqueleto de polímero.

La **Figura 2** muestra espectros de reflectancia Vis/NIR (400 a 1100 nm) de:

- a) El tensioactivo macromolecular aniónico (AMS);
- b) el compuesto secante que contiene vanadio de la presente invención, compuesto de tensioactivo macromolecular aniónico y sulfato de vanadilo (AMS-VOSO_4);
- c) una resina alquídica dopada con sulfato de vanadilo (Alquídico- VOSO_4);
- d) una resina poliacrilato dopada con sulfato de vanadilo (PA-VOSO_4)
- e) sulfato de vanadilo hidratado ($\text{VOSO}_4 = \text{VO}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Descripción detallada de la invención

La tinta para impresión de secado oxidativo de acuerdo con la presente invención, pensada para ser utilizada en el proceso de impresión por plancha de cobre grabada (huecograbado), comprende, entre sus componentes macromoleculares, por lo menos un material que cura oxidativamente y por lo menos un tensioactivo macromolecular aniónico, y se caracteriza porque hay presente una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO^{2+}), como agente secante inductor de oxipolimerización primario. Las tintas para dicho proceso de impresión por huecograbado también deben contener un

componente de cera.

El material que cura oxidativamente es preferiblemente una resina alquídica, por ejemplo como la que se obtiene por la condensación conjunta (esterificación) a entre 180°C y 240°C de

- i) uno o más ácidos policarboxílicos, como por ejemplo ácidos orto-, iso-, o tere-ftálico, ácido orto-tetrahidroftálico, ácido fumárico, ácido maleico, o un correspondiente anhídrido de los mismos;
- ii) uno o más alcoholes polihídricos, como por ejemplo glicol, trimetiloletano, pentaeritritol, sorbitol, etc.; y
- iii) uno o más ácidos grasos insaturados, como por ejemplo aceite de lino, aceite de tung o ácidos grasos de resina de lejías celulósicas.

Las personas con experiencia conocen dicha condensación y las respectivas condiciones para obtener productos útiles para el propósito de hacer un aglutinante para la tinta. En general, aquellos con experiencia conocen bien a los materiales que curan oxidativamente y no es necesario describirlos en detalle aquí.

Como material que cura oxidativamente también se puede utilizar un aceite secante de origen natural, como por ejemplo aceite de lino o aceite de tung.

Aquellos con experiencia conocen bien a los tensioactivos macromoleculares aniónicos para utilizar en la presente invención. Dichos compuestos y los métodos para prepararlos han sido descritos en detalle en la literatura de patentes, por ejemplo, en EP-0 340 163 A1, cuyo respectivo contenido se incorpora aquí como referencia. Se pueden utilizar diversos métodos químicos para preparar el tensioactivo macromolecular aniónico; los

métodos químicos típicos se mencionaron anteriormente y en la parte de ejemplos de la presente descripción. Dichos productos se caracterizan en general por un peso molecular en el orden de 2000-5000 g/mol y por una alta cantidad de grupos carboxilato (índice de acidez típico en el estado protonado de hasta 250mg de KOH/g), de tal manera que como resultado se obtiene una completa solubilidad en solución acuosa básica con baja fuerza iónica (típicamente en NaOH entre 0,1% y 1%).

Además de la sal de un catión de vanadio, la tinta para impresión puede comprender un segundo agente secante primario, como por ejemplo la sal de un catión que se selecciona entre los cationes de manganeso, hierro, cobre y cerio; de los que se prefiere el catión manganeso (II). La presencia de agentes secantes primarios adicionales mejora la velocidad de secado y el secado en profundidad de la tinta.

La tinta para impresión también puede comprender con ventaja por lo menos un agente secante secundario (coadyuvante de secado), como por ejemplo la sal de un catión que se selecciona entre los cationes de calcio, circonio, estroncio, bario, bismuto, cinc y estaño; de los que se prefieren los cationes calcio o circonio. Los agentes secantes secundarios no muestra un efecto secante por sí mismos, sino que aumentan la actividad de los agentes secantes primarios cuando se utilizan en combinación con ellos.

La tinta para impresión también puede comprender adicionalmente por lo menos un acelerador de secado.

En vez de formular directamente la sal de vanadio en la tinta para impresión de secado oxidativo, se puede preparar de antemano un compuesto secante. El compuesto secante comprende por lo menos un tensioactivo

macromolecular aniónico, y una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO^{2+}) como componente inductor de oxipolimerización. Dicho compuesto secante se mezcla en una tinta para impresión de secado oxidativo en un paso subsiguiente.

La preparación de un compuesto secante que contiene el compuesto de vanadio y los otros componentes secantes, y su subsiguiente introducción an la tinta presenta la ventaja de facilitar la distribución homogénea del agente secante a través de todo el volumen de la tinta para impresión. Es notablemente más fácil primero mezclar a homogeneidad el pequeño volumen de agente secante necesario con el tensioactivo macromolecular aniónico de baja viscosidad, y luego mezclar este mayor volumen con el resto de la tinta para impresión, en vez de mezclar a homogeneidad directamente el pequeño volumen de agente secante con el gran volumen de la tinta para impresión altamente viscosa.

Los inventores han descubierto que la actividad secante es el resultado de la combinación del catión de vanadio y el tensioactivo macromolecular aniónico (AMS). Por ejemplo, el sulfato de vanadilo solo no hace secar una tinta grasa que no contiene el tensioactivo macromolecular aniónico. Sin embargo, al "dopar" una tinta grasa con el AMS, se observa la acción secante de la sal de vanadio.

La formación de un compuesto entre el AMS y el catión vanadilo también es evidente a simple vista; el sulfato de vanadilo, así como las soluciones acuosas de sales vanadilo tienen un color azul, mientras que el compuesto del catión vanadilo con el AMS es verde. El efecto se ilustra mediante los espectros de reflexión que se dan en la Figura 2. Dichos espectros se

obtuvieron de ensayos de pintura sobre un fondo blanco, reflectante; los valores de intensidad no se dan a escala.

La Figura 2 muestra, además de los espectros del AMS (que es aproximadamente transparente entre 400 nm y 1100 nm) y del sulfato de vanadilo como pentahidrato (VOSO_4 , que tiene dos picos de absorción a 620 nm y 760 nm), el espectro del compuesto del AMS con el sulfato de vanadilo ($\text{AMS}+\text{VOSO}_4$), que se caracteriza por una absorción en la parte ultravioleta (UV) del espectro, por debajo de los 400 nm, así como dos picos de absorción diferentes a 600 nm y a 810 nm. El producto de la adición de una resina alquídica y sulfato de vanadilo ($\text{Alquídico}+\text{VOSO}_4$), que no es efectivo como compuesto secante (es decir donde el alquídico no es un tensioactivo macromolecular aniónico de acuerdo con la presente invención), muestra picos de absorción a 620 nm y a 760 nm, similares al espectro de sulfato de vanadilo solo. El producto de la adición de resina poliacrilato con sulfato de vanadilo ($\text{PA}+\text{VOSO}_4$) muestra picos de absorción a 580 nm y a 820 nm y es también efectivo como un compuesto secante; la resina poliacrilato puede servir por cierto como un AMS. Los inventores tienden a asociar dicho color verde y a los picos de absorción del vanadilo a 600 nm o menos y a 800 nm o más con la acción secante.

La Figura 1 representa esquemáticamente una posible estructura química del agente secante activo como una combinación de los siguientes elementos que se sabe que son necesarios: un catión vanadilo (VO^{2+}), coordinado un grupos carboxilato del polímero AMS de tal manera de obtener neutralidad de carga, así como a una o más moléculas de agua de tal manera de obtener un entorno de coordinación de por lo menos seis átomos alrededor

del ion vanadio. En la figura, los grupos carboxilato están representados por dos carboxilatos aromáticos; sin embargo, según es evidente del ejemplo del poliacrilato, los mismos también pueden ser carboxilatos alifáticos. Pueden haber grupos químicos adicionales presentes en el agente secante, como por ejemplo residuos de ácido graso insaturado o saturado.

El compuesto secante también puede comprender adicionalmente un segundo agente secante primario, como por ejemplo la sal de un catión que se selecciona entre el grupo que consiste en los cationes de manganeso, hierro, cobre y cerio, preferiblemente el catión manganeso (II). Se sabe que el manganeso mejora el secado en profundidad de la tintas para huecograbado, y actualmente se lo utiliza en combinación con los secantes de cobalto.

Además, el compuesto secante puede comprender por lo menos un agente secante secundario (coadyuvante de secado), como por ejemplo la sal de un catión que se selecciona entre el grupo que consiste en cationes calcio, circonio, estroncio, bario, bismuto, cinc y estaño, preferiblemente los cationes calcio o circonio. Este también puede comprender un acelerador de secado.

La cantidad de vanadio en el agente secante o compuesto de acuerdo con la presente invención está dentro del rango entre 2% y 20%.

La cantidad del catión secante adicional opcional, como por ejemplo manganeso, en el agente secante o compuesto está dentro del rango entre 2% y 20%.

En los ejemplos se dan procesos para producir la tinta para impresión de secado oxidativo de la invención, así como para producir el compuesto secante. Aquellos con experiencia conocen bien dichos métodos y aquí no es necesaria una descripción más detallada.

La tinta para impresión de secado oxidativo de acuerdo con la invención es particularmente apropiada para hacer tintas para el proceso de impresión con plancha de cobre grabada (huecograbado), por ejemplo como las que se utilizan para la impresión de documentos de seguridad, en particular de papel moneda. Las tintas para huecograbado para esta última aplicación necesitan en particular un rápido secado de la superficie, para permitir una alta velocidad de producción, junto con un eficiente secado en profundidad, para conferirle resistencia a la circulación a los documentos. Las tintas para huecograbado sobre el papel moneda se aplican en una capa bastante gruesa (típicamente entre 30 y 50 micrómetros), que sobresale de la superficie del papel; por lo tanto, la impresión sobre papel moneda está expuesta al contacto mecánico y a la abrasión.

Por lo tanto, al imprimir la tinta debe secarse rápidamente en la superficie, para evitar el traspaso de la imagen en la pila de hojas impresas. Durante las horas o días siguientes a la impresión, la tinta impresa debe secarse eficientemente en profundidad, para hacer al documento resistente al agua, a los solventes y químicos domésticos comunes, es decir que son apropiados para la circulación.

Ahora la invención se explicará adicionalmente con la ayuda de formas de realización indicativas no limitantes:

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de diversos tensioactivos macromoleculares aniónicos, que se pueden utilizar para formar la tinta para impresión o el compuesto secante de acuerdo con la presente invención. Para la preparación del compuesto secante, preferiblemente se utiliza un alquídico

no secante, para evitar problemas de auto-reticulación, que podrían volver insoluble al producto.

A. Preparación de tensioactivos macromoleculares aniónicos (AMS):

1. Resina fenólica aniónica modificada con colofonia:

Primero se hicieron reaccionar 60 partes de resina fenólica modificada con colofonia (Robert Kraemer GmbH: Bremapal 2120) con 25 partes de aceite de tung crudo a 220°C durante dos horas. Luego se disolvió el producto en 15 partes de un aceite mineral (rango de ebullición 170-260°C). El índice de acidez por unidad de peso fue de entre 75 y 90 mg de KOH/g de resina. El peso molecular promedio, determinado mediante análisis por GPC, fue de 2000 g/mol. El producto se neutralizó con una solución acuosa de hidróxido de potasio al 25% a un pH de 8. El índice de acidez final que se obtuvo como resultado fue menor de 10 mg de KOH/g de resina.

2. Resina alquídica aniónica modificada con acrílico:

Se preparó una resina alquídica que contenía pentaeritritol (5,0 g), etilenglicol (10,0 g) y glicerol monoalil éter (20,0 g) como los componentes poliol, ácido isoftálico (7,0 g) y anhídrido maleico (13,0 g) como los componentes poliácidos, y resina de lejías celulósicas ácido graso (45,0 g) como el componente ácido graso, por policondensación a 220°C, para dar un índice de acidez por unidad de peso de 10 mg de KOH/g. El producto que se obtuvo como resultado se diluyó con metil etil cetona hasta un contenido de sólidos del 60%. Luego se agregaron ácido acrílico (7,0 g), metacrilato de butilo (10,0 g), y peróxido de benzoilo (0,2 g), y la mezcla se calentó a 80°C – 120°C durante tres horas. La metil etil cetona se separó, y el producto se diluyó con

un aceite mineral de alto punto de ebullición (Magie 500) hasta un contenido de sólidos del 80%. El índice de acidez final fue de entre 40 y 50 mg de KOH/g resina, y el promedio numérico de pesos moleculares, determinado mediante análisis por GPC, fue de aproximadamente 3500 g/mol. El producto se neutralizó con una solución acuosa de hidróxido de litio al 10% para alcanzar un valor de pH de 7,5. El índice de acidez final fue menor de 15 mg/g de resina.

3. Resina alquídica aniónica:

Se sintetizó por policondensación a 220°C una resina alquídica de longitud media con grupos carboxílicos a partir de pentaeritritol (15,0 g), glicerol (8,0 g), anhídrido ftálico (16,0 g) y ácidos grasos de aceite de lino (61,0 g), para dar un índice de acidez menor de 10 mg de KOH/g resina, seguido del agregado adicional de anhídrido ftálico (19,0 g) a 150°C, que se dejó reaccionar durante una hora para dar un índice de acidez por unidad de peso de 60 mg de KOH/g de resina. Luego, el producto se diluyó en un aceite mineral de alto punto de ebullición (Magie 500) hasta un contenido de sólidos del 80%. El promedio numérico de pesos moleculares, determinado mediante análisis por GPC, fue de aproximadamente 3000 g/mol. El producto se neutralizó con una solución acuosa de hidróxido de litio al 20% hasta un pH final de 8.

4. Alquídico no secante:

Se calentaron pentaeritritol (17 g), ácido esteárico (35,5 g), glicerina (1 g), anhídrido tetrahidroftálico (1 g) y metilisobutilcetona (150 ml) bajo nitrógeno a 155°C durante 3 h 30 min. El agua se separó por destilación azeotrópica. En dicha etapa la temperatura se hizo bajar hasta 120°C, y se agregó anhídrido tetrahidroftálico (59,3 g). Después de otras dos horas a 120°C, la

metilisobutilcetona se separó por destilación al vacío. El alquídico no reactivo que se obtuvo como resultado (96,2 g) tenía un índice de acidez por unidad de peso de 194 mg de KOH/g.

B. Preparación de un compuesto secante macromolecular a base de vanadilo:

Se calentaron a 65°C el alquídico no secante (50 g) proveniente del ejemplo A.4 y THF (tetrahidrofurano, 75 g). Se agregó una solución acuosa de hidróxido de potasio al 40% (23,5 g) gota a gota durante 5 min. Se agregó sulfato de vanadilo como pentahidrato (40,8 g) y la temperatura se mantuvo a 65°C durante 1 h 45 min. Luego se eliminaron el THF y el agua por destilación a 55°C al vacío. Se obtuvo un verde oscuro quebradizo sólido (93 g). Este se redujo a un polvo por molienda.

C. Tintas de secado oxidativo para impresión por huecogrado:

1. Preparación de tintas para huecogrado

a. Tintas que contienen tensioactivo macromolecular aniónico

Las tintas de secado oxidativo para impresión por huecogrado se prepararon mezclando íntimamente todos los componentes de la tinta, excepto el agente secante. La pasta que se obtuvo como resultado se molió en un molino de tres rodillos en dos pasadas (una primera pasada una presión de 5 bar, una segunda pasada a 8 bar). El agente secante (secante) se agregó antes de la tercera pasada en el molino de tres rodillos a 5 bar. La viscosidad de la tinta se ajustó a aproximadamente 8 Pa·s a 40°C (velocidad del esfuerzo transversal 1000 s⁻¹). El contenido de sólidos de la tinta que se obtuvo como resultado estuvo en el orden del 40%.

Componentes	Cantidad
-------------	----------

	(% en peso)
Resina aniónica alquídica proveniente del ejemplo A.3 (*)	195
Vialkyd AR 680 (Surface Specialities) diluida en PKWF 1/3 (Dow)	135
FN5 resina fenólica (Schenectady Europe) cocida en aceite de tung y diluida con PKWF 1/3 (Dow)	60
Cera Carnaúba	30
Cera de polietileno PE 130 (Hoechst)	40
Talco	15
Negro especial 4 (Degussa)	100
PKWF 6/9 AF (Dow)	45
Carbonato de calcio (tiza)	355
Agente secante (de acuerdo con tabla 1)	25
Total	1000

(*) Se puede reemplazar con los cambios necesarios por resina fenólica modificada con colofonia (ejemplo A.1) o por resina alquídica aniónica modificada con acrílico (ejemplo A.2).

b. Tintas que no contienen tensioactivo macromolecular aniónico

Las siguientes fórmulas se prepararon de acuerdo con el procedimiento descrito para las tintas que contienen tensioactivo macromolecular.

Componentes	Cantidad (% en peso)
Vialkyd SAL 766 (Surfaces specialities)	165
Tensioactivo sulfonado de bajo peso molecular	30
Vialkyd AR 680 (Surfaces specialities) diluida con	135

PKWF 1/3	
FN5 resina fenólica cocida en aceite de tung y diluida con PKWF 1/3 AF	60
Cera Carnaúba	30
Cera de polietileno PE 130 (Hoechst)	40
Talco	15
Negro especial 4 (Degussa)	100
PKWF 6/9 AF	45
Carbonato de calcio (tiza)	355
Agente secante (de acuerdo con la tabla 1)	25
Total	1000

2. Pruebas de secado y resistencia

Los resultados de las pruebas de secado y resistencia se resumen en la tabla 1. Las tintas que no contienen tensioactivo macromolecular aniónico (AMS) no se pueden secar con sulfato de vanadilo como el único agente secante, mientras que el sulfato de cobalto muestra una acción secante en circunstancias similares. En este ejemplo de prueba se seleccionó una concentración media del agente secante de 0,15%, calculada en base al peso total de la tinta.

Las tintas que contienen la resina aniónica alquídica (proveniente del ejemplo A.3, anterior) como tensioactivo macromolecular aniónico (AMS) se puede secar con sulfato de vanadilo a dicha concentración como único agente secante. El compuesto de vanadilo es aún más eficiente (menor tiempo de secado) que una cantidad equivalente de sulfato de cobalto u octoato de cobalto. El oxalato de vanadilo muestra una acción secante aún más rápida.

El agente secante más eficiente a una baja concentración de vanadio, que se estudió en el presente contexto, fue una mezcla que comprendía 0,02% de VO^{2+} , 0,1% de Mn^{2+} , y 0,2% de Zr^{4+} , calculados en base al peso total de la tinta ("Nuevo agente"). El tiempo de secado de la tinta fue más corto (29 horas) que el de la misma tinta con el agente secante estándar (que comprende 0,02% de Co^{2+} , 0,1% de Mn^{2+} , y 0,2% de Zr^{4+} , calculados en base al peso total de la tinta).

Las tintas que secaron con el "nuevo agente" mostraron también excelente rendimiento en cuanto al traspaso de la imagen y secado en profundidad, donde en ambos casos se obtuvieron mejores resultados (Tabla 1).

Tabla 1

Ejemplo	AMS	Agente secante	Co (%)	V (%)	Mn (%)	Zr (%)	Secado en profundidad (*)	Traspaso de la imagen (**)	Tiempo de secado (***) (h)
C,1.a	Resina aniónica alquídica (ex. A,3)	No	0	0	0	0	1	1	>240
		Sulfato de cobalto	0,15	0	0	0	3,5	4	30
		Octoato de cobalto ¹	0,15	0	0	0	3,5	4	47
		sulfato de vanadilo	0	0,15	0	0	4,5	5	22
		Oxalato de vanadilo	0	0,15	0	0	4,5	5	16

		Agente estándar Co ¹ /Mn ² /Zr ³	0,02	0	0,1	0,2	2,5	4	40
		Nuevo agente V ⁴ /Mn ² /Zr ³	0	0,02	0,1	0,2	5	4,5	29
C,1.b	no	Sulfato de cobalto	0,15	0	0	0	4	2,5	50
	no	Sulfato de vanadilo	0	0,15	0	0	2,5	2	220

¹ Borchers Octasoligen Cobalt

² Borchers Octasoligen Manganese

³ Borchers Octasoligen Zirconium

⁴ Solución acuosa de VOSO₄*5H₂O al 6% en vanadio

(*) Las calificaciones de secado en profundidad se determinaron mediante el método de contrapresión 24 horas después de la impresión; los valores se asignaron de la siguiente manera:

1: sin secado en profundidad

2: mal secado en profundidad

3: secado en profundidad medio

4: buen secado en profundidad

5: secado en profundidad completo

El límite tolerable para el secado en profundidad a las 24 horas es de entre 3 y 4

(**) Las calificaciones de traspaso de la imagen se determinaron 24 horas después de la impresión; los valores se asignaron de la siguiente manera:

1: completo traspaso de la imagen ('copia completa')

2: traspaso de la imagen fuerte

3: traspaso de la imagen medio

4: leve traspaso de la imagen

5: sin traspaso de la imagen

El límite tolerable para el traspaso de la imagen a las 24 horas es de 4,5.

(***) Los tiempos de secado se determinaron en una registradora BK de tiempo de secado, usando tiras de vidrio impresas con agujas, conforme a ASTM D 5895, tal como saben las personas con experiencia.

Reivindicaciones

1. Tinta para impresión de secado oxidativo para el proceso de impresión por huecogrado con plancha de cobre grabada, que comprende:

- a. por lo menos un material que cura oxidativamente, preferiblemente una resina alquídica;
- b. por lo menos un tensioactivo macromolecular aniónico;
- c. por lo menos un componente de cera;
- d. pigmento y/o carga hasta una viscosidad total de la composición de tinta de por lo menos 3 Pa·s a 40°C y una velocidad del esfuerzo transversal de 1000 s⁻¹;

CARACTERIZADA PORQUE

la tinta también comprende una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO²⁺), como agente secante primario inductor de oxipolimerización.

2. Tinta para impresión de acuerdo con la reivindicación 1, **CARACTERIZADA PORQUE** la tinta comprende adicionalmente por lo menos una sal de un segundo catión secante primario que se selecciona entre el grupo que consiste en los cationes de manganeso, hierro, cobre y cerio, preferiblemente el catión manganeso (II).

3. Tinta para impresión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **CARACTERIZADA PORQUE** la tinta comprende adicionalmente por lo menos un catión coadyuvante de secado que se selecciona entre el grupo que consiste en cationes calcio, circonio, estroncio, bario, bismuto, cinc y estaño, preferiblemente el catión calcio o circonio.

4. Tinta para impresión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **CARACTERIZADA PORQUE** la tinta comprende adicionalmente por lo

menos un acelerador de secado.

5. Compuesto secante para utilizar en una tinta para impresión de secado oxidativo, CARACTERIZADO PORQUE comprende por lo menos un tensioactivo macromolecular aniónico, y una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO^{2+}), como agente secante primario inductor de oxipolimerización.

6. Compuesto secante de acuerdo con la reivindicación 5, CARACTERIZADO PORQUE el compuesto comprende adicionalmente por lo menos una sal de un segundo catión secante primario que se selecciona entre el grupo que consiste en los cationes de manganeso, hierro, cobre y cerio, preferiblemente el catión manganeso (II).

7. Compuesto secante de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 6, CARACTERIZADO PORQUE el compuesto comprende adicionalmente por lo menos una sal de un catión coadyuvante de secado que se selecciona entre el grupo que consiste en cationes calcio, circonio, estroncio, bario, bismuto, cinc y estaño, preferiblemente el catión calcio o circonio.

8. Compuesto secante de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 7, CARACTERIZADO PORQUE el compuesto comprende adicionalmente por lo menos un acelerador de secado.

9. Proceso para producir una tinta para impresión de secado oxidativo para el proceso de impresión por huecograbado con plancha de cobre grabada, CARACTERIZADO PORQUE comprende el paso de agregar juntos una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO^{2+}), como agente secante primario inductor de oxipolimerización, por lo menos un material que cura oxidativamente, por lo menos un tensioactivo macromolecular aniónico, por lo

menos un componente de cera, y pigmento y/o carga hasta una viscosidad total de la composición de tinta de por lo menos 3 Pa's a 40°C y una velocidad del esfuerzo transversal de 1000 s⁻¹.

10. Proceso para producir un compuesto secante, CARACTERIZADO PORQUE comprende el paso de agregar una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO²⁺), como agente secante inductor de oxipolimerización, a por lo menos un tensioactivo macromolecular aniónico.

11. Proceso para producir una tinta para impresión de secado oxidativo, CARACTERIZADO PORQUE comprende el paso de agregar un compuesto secante de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 8 a por lo menos un material que cura oxidativamente, preferiblemente una resina alquídica.

12. Uso de un compuesto secante de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 8 CARACTERIZADO PORQUE es en una tinta para impresión de secado oxidativo, preferiblemente una tinta para impresión por huecograbado con plancha de cobre grabada.

13. Uso de una tinta para impresión de secado oxidativo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 CARACTERIZADO PORQUE es para imprimir documentos de seguridad, en particular para la impresión de papel moneda.

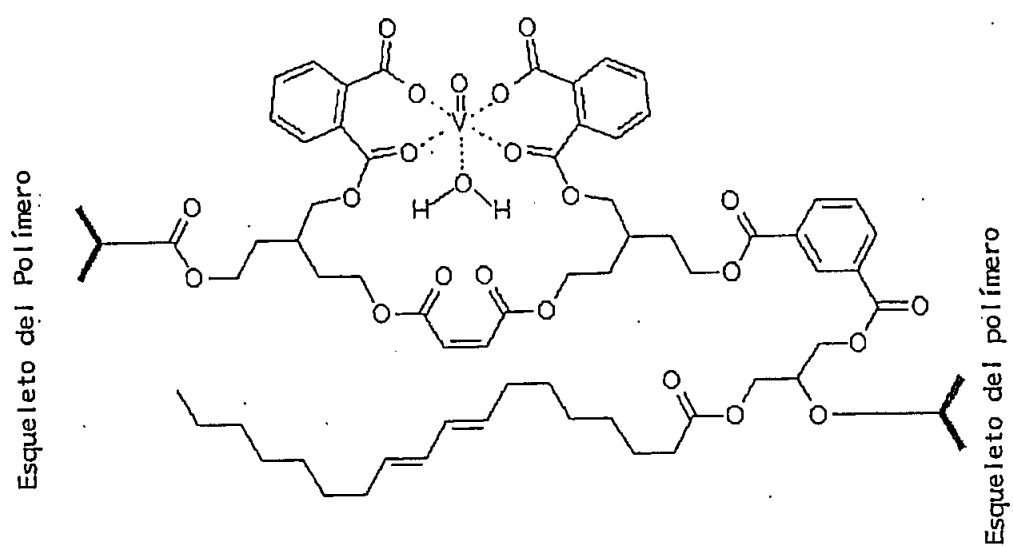
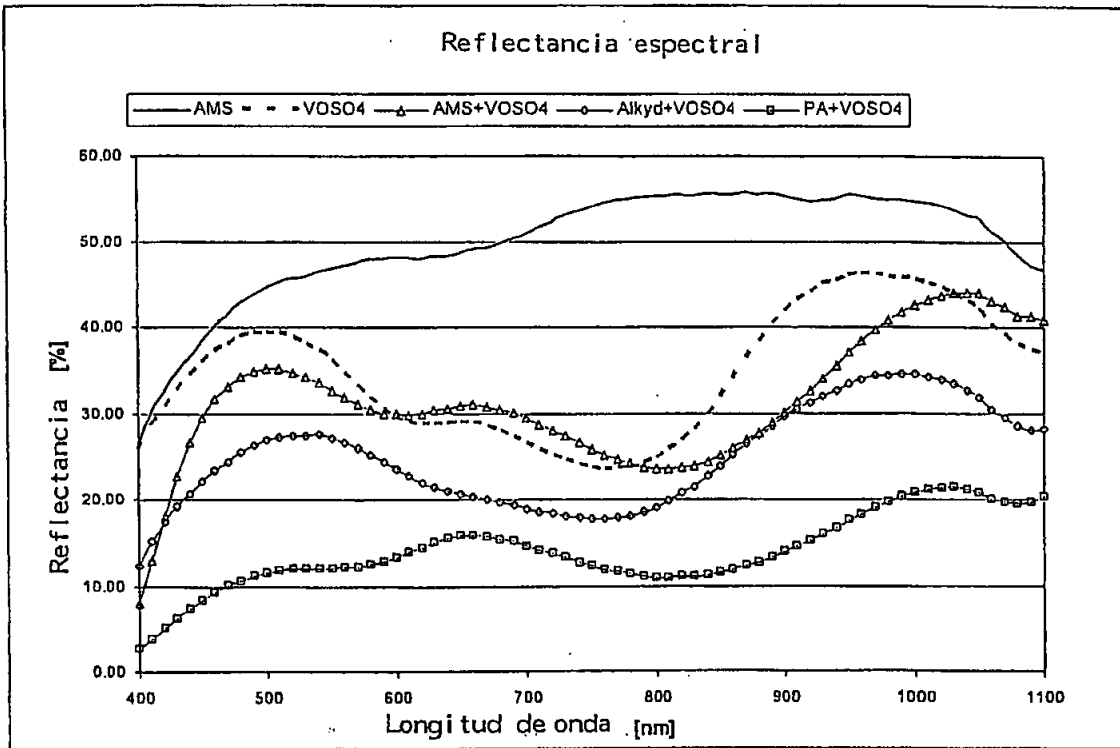
Fig. 1

Fig. 2



PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	PCT/EP2008/058520
0-2	International Filing Date	02 JUL 2008 (02.07.2008)
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	RO/EP
0-4	Form PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared Using	PCT Online Filing Version 3.5.000.193 MT/FOP 20020701/0.20.5.9
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	European Patent Office (EPO) (RO/EP)
0-7	Applicant's or agent's file reference	PSIC114WO
I	Title of Invention	VANADIUM-DRIER INTAGLIO INK
II	Applicant	
II-1	This person is	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	SICPA Holding S.A.
II-5	Address	Avenue de Florissant 41 1008 Prilly Switzerland
II-6	State of nationality	CH
II-7	State of residence	CH
II-8	Telephone No.	021 627 55 55
II-9	Facsimile No.	021 627 54 40
II-11	Applicant's registration No. with the Office	0529163.8
III-1	Applicant and/or Inventor	
III-1-1	This person is	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	LEFEBVRE, Olivier
III-1-5	Address	Rue César Roux 4 1005 Lausanne Switzerland
III-1-6	State of nationality	FR
III-1-7	State of residence	CH

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

III-2	Applicant and/or inventor	
III-2-1	This person is	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	SCHALLER, Christophe
III-2-5	Address	Rue de la Tour 49 1867 Ollon Switzerland
III-2-6	State of nationality	CH
III-2-7	State of residence	CH
III-3	Applicant and/or inventor	
III-3-1	This person is	applicant and inventor
III-3-2	Applicant for	US only
III-3-4	Name (LAST, First)	DEGOTT, Pierre
III-3-5	Address	Chemin des Falaises 15 1023 Crissier Switzerland
III-3-6	State of nationality	FR
III-3-7	State of residence	CH
III-4	Applicant and/or inventor	
III-4-1	This person is	applicant and inventor
III-4-2	Applicant for	US only
III-4-4	Name (LAST, First)	MÜLLER, Edgar
III-4-5	Address	Rue P.-A. de Faucigny 7 1700 Fribourg Switzerland
III-4-6	State of nationality	CH
III-4-7	State of residence	CH
IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence	
	The person identified below is hereby/ has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	HEPP, Dieter
IV-1-2	Address	Friedtalweg 5 9500 Wil Switzerland
IV-1-3	Telephone No.	071 913 95 55
IV-1-4	Facsimile No.	071 913 95 56
IV-1-5	e-mail	mail@Hepp.ch
IV-1-6	Agent's registration No.	025444.1
IV-2	Additional agent(s)	additional agent(s) with same address as

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

IV-2-1	Name(s)	first named agent WENGER, René (049073.0) ; MÜLLER, Christoph (088221.7) ; DR. WELCH, Andreas (095562.5) ; DR. WILMING, Martin (1.8) ; DR. NIESWAND, Martina (1.8)
V	DESIGNATIONS	
V-1	The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents.	
VI-1	Priority claim of earlier regional application	
VI-1-1	Filing date	09 July 2007 (09.07.2007)
VI-1-2	Number	07112020.8
VI-1-3	Regional Office	EP
VI-2	Priority document request The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1
VI-3	Incorporation by reference : where an element of the international application referred to in Article 11(1)(iii)(d) or (e) or a part of the description, claims or drawings referred to in Rule 20.5(a) is not otherwise contained in this international application but is completely contained in an earlier application whose priority is claimed on the date on which one or more elements referred to in Article 11(1)(iii) were first received by the receiving Office, that element or part is, subject to confirmation under Rule 20.6, incorporated by reference in this international application for the purposes of Rule 20.6.	
VII-1	International Searching Authority Chosen	European Patent Office (EPO) (ISA/EP)

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

VIII	Declarations	Number of declarations	
VIII-1	Declaration as to the identity of the inventor	—	
VIII-2	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	—	
VIII-3	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	—	
VIII-4	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	—	
VIII-5	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	—	
IX	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
IX-1	Request (including declaration sheets)	5	✓
IX-2	Description	24	✓
IX-3	Claims	3	✓
IX-4	Abstract	1	✓
IX-5	Drawings	2	✓
IX-7	TOTAL	35	
	Accompanying items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
IX-8	Fee calculation sheet	—	✓
IX-17	PCT-SAFE physical media	—	—
IX-19	Figure of the drawings which should accompany the abstract	1	
IX-20	Language of filing of the international application	English	
X-1	Signature of applicant, agent or common representative	(PKCS7 Digital Signature)	
X-1-1	Name (LAST, First)	DR. WELCH, Andreas	
X-1-2	Name of signatory	CH, Hepp Wenger Ryffel AG, A. Welch 1722	
X-1-3	Capacity	(Representative)	

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	02 JUL 2008 (02.07.2008)
10-2	Drawings: X	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/EP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	--	--

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
15 January 2009 (15.01.2009)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2009/007288 A2

(51) International Patent Classification:

C09D 11/00 (2006.01) C09D 11/12 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01) B41M 3/14 (2006.01)
C09D 11/10 (2006.01)

(74) Agents: HEPP, Dieter et al.; Friedtalweg 5, CH-9500 Wil (CH).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number:

PCT/EP2008/058520

(22) International Filing Date: 2 July 2008 (02.07.2008)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

07112020.8 9 July 2007 (09.07.2007) EP

(71) Applicant (for all designated States except US): SICPA HOLDING S.A. [CH/CH]; Avenue de Florissant 41, CH-1008 Prilly (CH).

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and

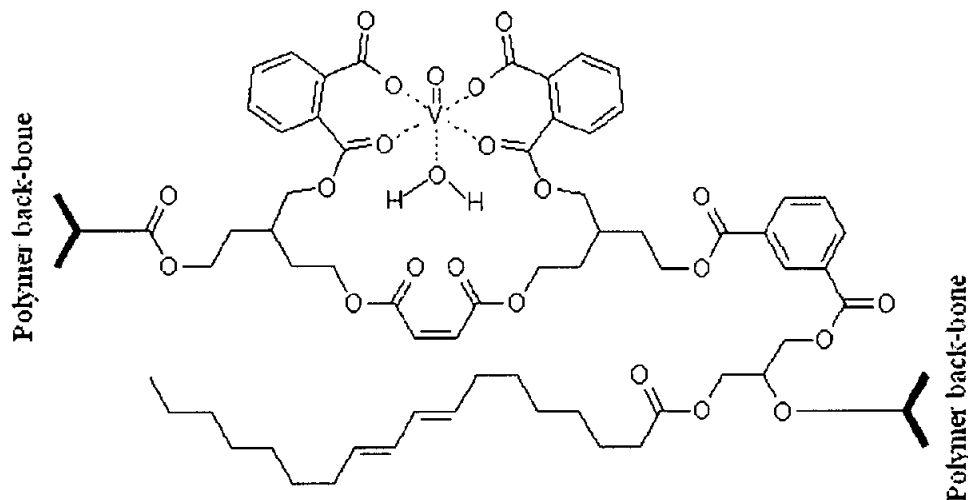
(75) Inventors/Applicants (for US only): LEFEBVRE, Olivier [FR/CH]; Rue César Roux 4, CH-1005 Lausanne (CH). SCHALLER, Christophe [CH/CH]; Rue de la Tour 49, CH-1867 Ollon (CH). DEGOTT, Pierre [FR/CH]; Chemin des Falaises 15, CH-1023 Crissier (CH). MÜLLER, Edgar [CH/CH]; Rue P.-A. de Faucigny 7, CH-1700 Fribourg (CH).

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

(54) Title: VANADIUM-DRIER INTAGLIO INK

Fig. 1



(57) Abstract: An oxidatively curing intaglio printing ink is disclosed, comprising an oxidatively curable polymer, an anionic macromolecular surfactant, a wax component, and a salt of vanadium, preferably of the vanadyl (VO^{2+}) ion, as the oxypolymerisation inducing siccative agent.

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
15 January 2009 (15.01.2009)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2009/007288 A3

(51) International Patent Classification:

C09D 11/00 (2006.01) C09D 11/12 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01) B41M 3/14 (2006.01)
C09D 11/10 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2008/058520

(22) International Filing Date: 2 July 2008 (02.07.2008)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

07112020.8 9 July 2007 (09.07.2007) EP

(71) Applicant (for all designated States except US): SICPA
HOLDING S.A. [CH/CH]; Avenue de Florissant 41,
CH-1008 Prilly (CH).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): LEFEBVRE,
Olivier [FR/CH]; Rue César Roux 4, CH-1005 Lau-
sanne (CH). SCHALLER, Christophe [CH/CH]; Rue
de la Tour 49, CH-1867 Ollon (CH). DEGOTT, Pierre
[FR/CH]; Chemin des Falaises 15, CH-1023 Crissier (CH).
MÜLLER, Edgar [CH/CH]; Rue P.-A. de Faucigny 7,
CH-1700 Fribourg (CH).

(74) Agents: HEPP, Dieter et al.; Friedtalweg 5, CH-9500 Wil
(CH).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

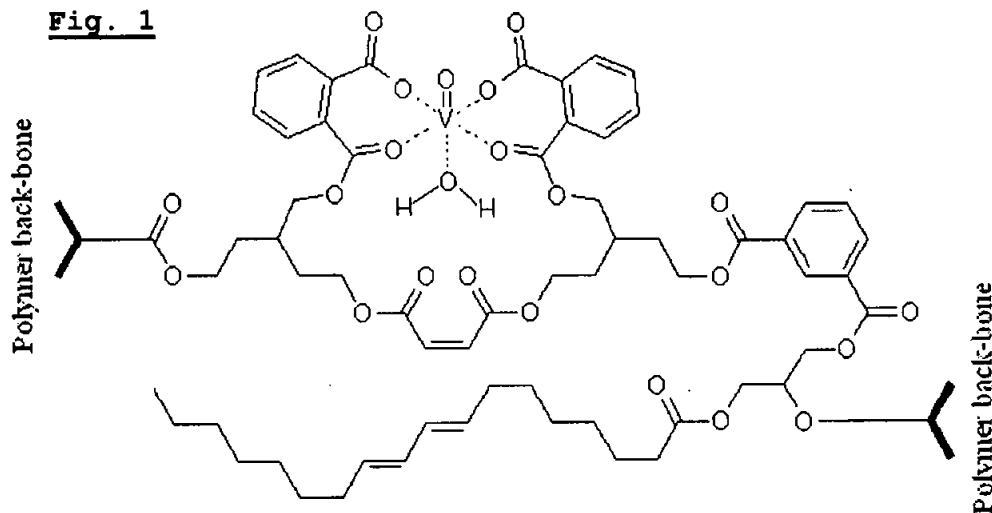
Published:

— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

(88) Date of publication of the international search report:
12 March 2009

(54) Title: VANADIUM-DRIER INTAGLIO INK

Fig. 1



(57) Abstract: An oxidatively curing intaglio printing ink is disclosed, comprising an oxidatively curable polymer, an anionic macromolecular surfactant, a wax component, and a salt of vanadium, preferably of the vanadyl (VO^{2+}) ion, as the oxypolymerisation inducing siccative agent.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/058520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09D11/00 C09D11/02 C09D11/10 C09D11/12 B41M3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41M C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 790 701 A (SICPA HOLDING SA [CH]) 30 May 2007 (2007-05-30)	1-13
A	paragraphs [0019], [0022], [0032]; claims 1-3,7; examples 1-5	1-13
A	EP 0 340 163 A2 (SICPA HOLDING SA [CH]) 2 November 1989 (1989-11-02)	1-13
A	page 7, line 20 - page 9, line 38; claims 6,10	1-13
A	US 6 063 841 A (LINK GUENTER [DE] ET AL) 16 May 2000 (2000-05-16)	1-13
A	column 2, line 39 - column 4, line 8	1-13
A	DE 42 36 697 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 5 May 1994 (1994-05-05)	1-13
A	page 2, lines 60-63	1-13
A	page 6, line 56 - page 7, line 20; claims 1-9	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 November 2008

Date of mailing of the international search report

23/01/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Feldmann, Gabriele

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/058520

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1790701	A	30-05-2007	AR 058235 A1	23-01-2008
			AU 2006316553 A1	31-05-2007
			CA 2629933 A1	31-05-2007
			WO 2007060133 A1	31-05-2007
			KR 20080079252 A	29-08-2008
			US 2008241492 A1	02-10-2008
EP 0340163	A2	02-11-1989	AU 614052 B2	15-08-1991
			AU 3272189 A	02-11-1989
			CA 1337225 C	03-10-1995
			DE 68904105 D1	11-02-1993
			DE 68904105 T2	13-05-1993
			ES 2037463 T3	16-06-1993
			GR 3006954 T3	30-06-1993
			IN 170728 A1	09-05-1992
			JP 1313577 A	19-12-1989
			JP 1943259 C	23-06-1995
			JP 6072212 B	14-09-1994
			ZA 8902764 A	27-12-1989
US 6063841	A	16-05-2000	AT 364069 T	15-06-2007
			AT 309308 T	15-11-2005
			DE 19714825 A1	15-10-1998
			DE 59813166 D1	15-12-2005
			EP 0870811 A2	14-10-1998
			ES 2286740 T3	01-12-2007
			ES 2252803 T3	16-05-2006
DE 4236697	A1	05-05-1994	JP 11043631 A	16-02-1999
			WO 9410254 A1	11-05-1994
			EP 0666888 A1	16-08-1995
			JP 8502774 T	26-03-1996

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2008/058520

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

Date of mailing (day/month/year)

27 October 2009 (27.10.2009)

Applicant's or agent's file reference

PSIC114WO

International application No.

PCT/EP2008/058520

To:

HEPP, Dieter
Friedtalweg 5
CH-9500 Wil
SUISSE

IMPORTANT NOTIFICATION

International filing date (day/month/year)

02 July 2008 (02.07.2008)

The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

ICPA HOLDING S.A.
venue de Florissant 41
H-1008 Prilly
Switzerland

State of Nationality

CH

State of Residence

CH

Telephone No.

021 627 55 55

Facsimile No.

021 627 54 40

E-mail address

The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

ICPA HOLDING SA
venue de Florissant 41
H-1008 Prilly
Switzerland

State of Nationality

CH

State of Residence

CH

Telephone No.

021 627 55 55

Facsimile No.

021 627 54 40

E-mail address

☐ Notifications by e-mail authorized

Further observations, if necessary:

A copy of this notification has been sent to:

- ☒
- the receiving Office
-
- ☐
- the International Searching Authority
-
- ☐
- the Authority(ies) specified for supplementary search

- ☐
- the International Preliminary Examining Authority
-
- ☒
- the designated Offices concerned
-
- ☐
- the elected Offices concerned
-
- ☐
- other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Righetto Norbert

e-mail pt05.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 05

Facsimile No. +41 22 338 89 75

Form PCT/IB/306 (January 2009)

1/D80FWAOL0

54

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

HEPP, Dieter
Friedtalweg 5
CH-9500 Wil
SUISSE

Date of mailing (day/month/year)

12 August 2008 (12.08.2008)

Applicant's or agent's file reference

PSIC114WO

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/EP2008/058520

International filing date (day/month/year)

02 July 2008 (02.07.2008)

International publication date (day/month/year)

Not yet published

Priority date (day/month/year)

09 July 2007 (09.07.2007)

Applicant

SICPA HOLDING S.A. et al

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. *(If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, **on the date of mailing of this Form**, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. *(If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority datePriority application No.Country or regional Office
or PCT receiving OfficeDate of receipt
of priority document

09 July 2007 (09.07.2007)

07112020.8

EP

05 August 2008 (05.08.2008)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Yolaine Cussac

e-mail PT05.PCT@WIPO.INT

Telephone No. +41 22 338 74 05

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/304 (October 2005)

1/DQ5YP8X70

55

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-145269- -00000-0000

Fecha: 2009-12-18 15:36:44 Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 55



LISTA DE CHEQUEO
ADMISIÓN A TRÁMITE - NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☒	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño Industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐



020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
RODRIGUEZ D. ALEMAN DILIA MARIA
poderado(a) y/o Representante de
ICPA HOLDING S.A.

REFERENCIA	Radicación No.	9 145269
	Solicitud internacional	PCT/EP2008/058520
	Fecha inicio fase nacional	09/02/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	10154
	Folios	1

Enviando en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cumplase
Bogotá DC,

10 8 MAR. 2010

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

adpall