

24



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

04-112109

54. TITULO Composiciones anexas de fase simple
curables con energía.

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL C04D 11/00, 4/00

71. SOLICITANTE Son chemical corporation.

DOMICILIO New jersey, Estados Unidos

74. APODERADO Lilia Maria Rodriguez D'Alencar

22. BOGOTA, D.C., Nov. 8, 2004

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

1) SOLICITUD DE:			
☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☒ Capítulo I.		☐ Capítulo II.	
2) S LICITANTE (71)	Nombre: SUN CHEMICAL CORPORATION Dirección: 222 Bridge Plaza South Fort Lee, NJ 07024 USA Nacionalidad o domicilio: Fort Lee, NJ, Estados Unidos Lugar de constitución: Delaware, Estados Unidos		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ Cual _____ NÚMERO _____
	Teléfono: _____ Fax: _____ E. Mail: _____		
3) REPRESENTANTE APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN Dirección: Carrera 11 N°. 93-43 Of. 404 Santafé de Bogotá D.C. Teléfono: 6350835 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: 1. TURGIS, Jean Do; 2. JONES, Richard, M.; 3. GAUDL, Kai, Uwe; 4. LAKSIN, Mikhal; 5. CHATTERJEE, Suhhankar; 6. YOUNG, Neil; 7. LINZER, Volker; 8. ROONEY, John. Dirección: 1. 74 Morse Avenue, Rutherford, NH 07070 USA; 2. 161 Greendale Drive, Oakdale, NJ 07438 USA; 3. 178 Hackengack Street, Woodridge, NJ 07075 USA; 4. 2278 Redwood Road, Scotch Plains, NJ 07076 USA; 5. 60 Norma Road, Hampton, NJ 08827 USA; 6. 140 Skyline Drive, Oakland, NJ 07436 USA; 7. 417 Seventh Street, Carstadt, NJ 07072 USA; 8. 32 Berkeley Circle, Basking Rodge, NJ 07920 USA. Nacionalidad o Domicilio: Todos los anteriores, estadounidenses		
5) PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/US2003/014293 Fecha: Mayo 6, 2003 Publicación Internacional No. WO 2003/093378 A1 Fecha: Noviembre 13, 2003			
6) Título (54) COMPOSICIONES ACUOSAS DE FASE SIMPLE CURABLES CON ENERGÍA			
7) Clasificación Internacional: C09D 11/00, 4/00			
8) PRIORIDAD		33) País de origen	(32) Fecha
SI ☒ NO ☐		Estados Unidos	Mayo 6, 2002
			(31) Número de Solicitud 60/380,081
9) Comprobante de pago N°. 04,79,736 Fecha: octubre 12, 2004			

2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 04112109 00000000 Folios: 172
Fecha (MM): 2004-11-08 16:33:30
Tramite : 011 PCT-PATENT 378 FASE INCI 411 PRESENTAR
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 900176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 79,736
FECHA : OCTUBRE 12 DE 2004

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	030-00110-6	23291510	11/10/2004	5,951,000.00

***** 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	422,000.00
		TOTAL :	\$ 422,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

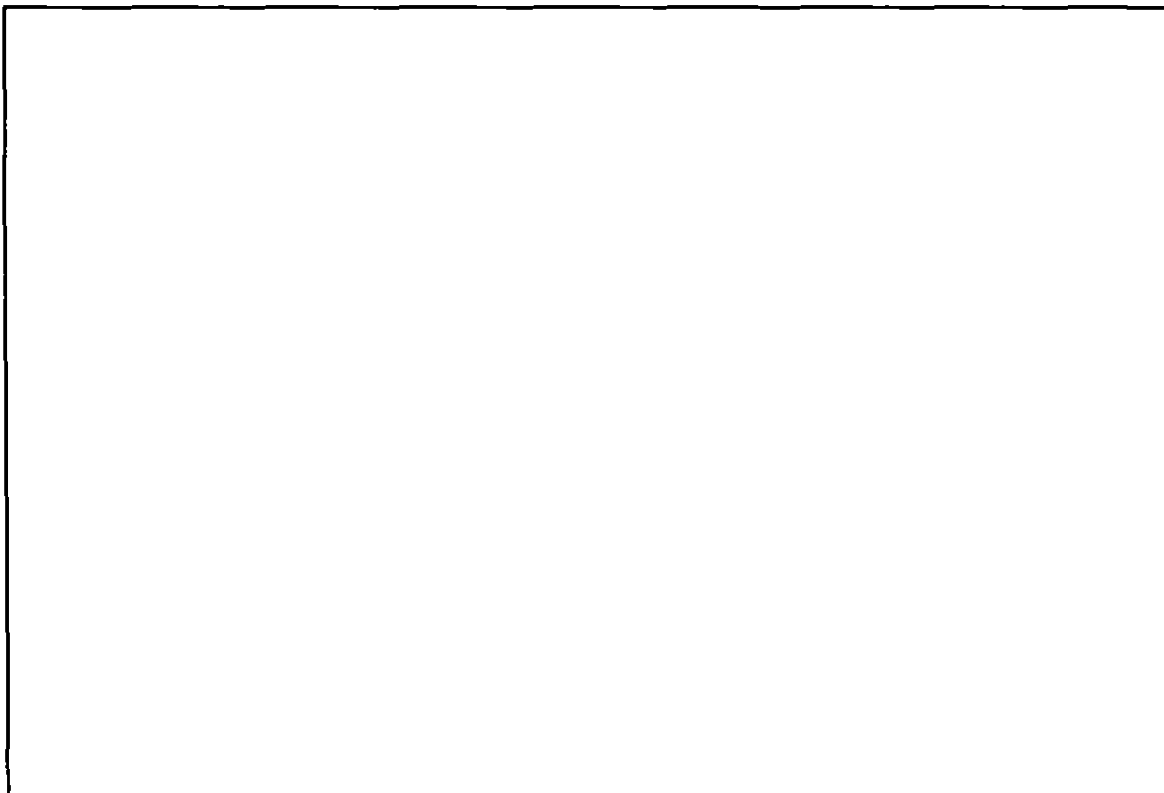
2593

10)

ANEX S

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☒ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredita 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 y 6 x 6 cm
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros:
 - 1. Reporte internacional de búsqueda

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:



12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:



C.C. 41:654.882 de Bogota TP 20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 01/074 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Juan Pablo Piedrahita Aguilera, Traductor e Intérprete Oficial debidamente reconocido de conformidad con el Certificado de Idoneidad Profesional No. 0045 expedido por la Universidad Nacional de Colombia.

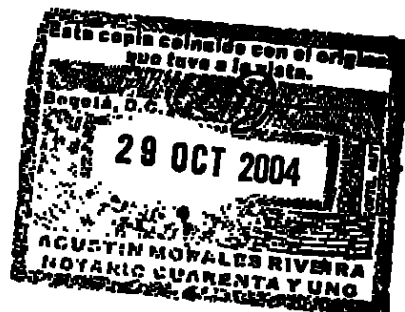
(Se traduce un Certificado de Notarial, Legalización y Apostilla escritos en inglés, adjuntos a un poder otorgado por la compañía SUN CHEMICAL CORPORATION, escrito en inglés y español, con fecha Febrero 13, 2001.)

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el Solicitante es una Sociedad)

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

Expedido hoy 13 de Febrero, 2001 el suscrito Notario CERTIFICA que:

- 1) Melvin M. Cox (nombre de la persona que firma el poder), mayor de edad y domiciliada en Fort Lee, New Jersey, suscribió el anterior documento.
- 2) El otorgante le es conocido personalmente y tiene facultad legal para firmar el documento.
- 3) El otorgante ha suscrito el anterior documento en su calidad de Vicepresidente de la persona jurídica Sun Chemical Corporation.



4) La mencionada persona jurídica con domicilio comercial en 222 Bridge Plaza South, Fort Lee, New Jersey, está debidamente constituida, tiene actualmente existencia legal y el fin para el cual se otorga este poder se encuentra dentro de su objeto social.

5) El otorgante tiene en efecto la idoneidad referida y su representación es legal y está autorizado para otorgar este poder.

6) Fundamento las certificaciones 3), 4) y 5) en los documentos auténticos que para tal fin me fueron exhibidos.

(Firmado) Elizabeth C. Reyes

Notario Público

(Sello Notarial a Tinta: S. Elizabeth C. Reyes, Notario Público para New Jersey,
Mi Comisión Expira Febrero 13, 2002)

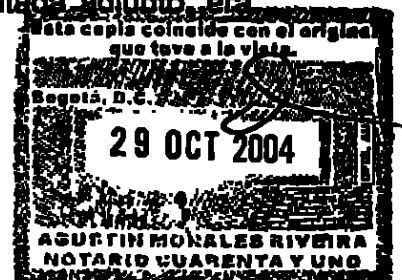
(Sello Notarial Redondo en Relieve)

Nota: El Consulado de Colombia debe autenticar la firma del notario público.

ESTADO DE NEW JERSEY,

CONDADO DE BERGEN} ss. :

Yo, Kathleen A. Donovan, Escribano del Condado de Bergen, (el mismo siendo una Corte de Registro de dicho Condado, que tiene por ley un sello), POR EL PRESENTE CERTIFICO QUE Elizabeth C. Reyes, cuyo nombre está suscrito en el certificado de reconocimiento, prueba o declaración juramentada adjunto, era



en el momento de recibir tal reconocimiento, prueba o declaración juramentada un NOTARIO PUBLICO debidamente comisionado, juramentado y residente en dicho Estado y como tal NOTARIO PÚBLICO, es un funcionario de dicho Estado debidamente autorizado por sus leyes para tomarlos y certificarlos, asó como para tomar y certificar las pruebas y reconocimientos de escrituras para traspasos de tierra, tenencias o herencias, y otros instrumentos por escrito, para registro en dicho Estado; y que dicho reconocimiento está debidamente firmado y tomado conforme a las leyes de dicho Estado y que estoy bien familiarizado con su caligrafía y verdaderamente creo que la firma en el certificado adjunto es su firma auténtica.

Además certifico que no se requiere por las leyes de este Estado que la impresión del sello de dicho NOTARIO PÚBLICO esté en los archivos de mi oficina.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL firmo y estampo mi sello oficial hoy 13 de Febrero de 2001 A.D.

(Firmado) Kathleen A. Donovan, Escribano

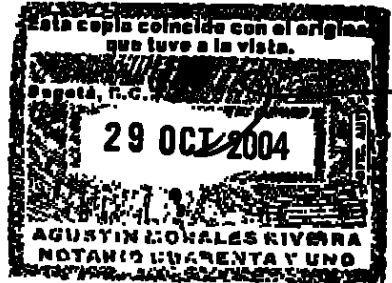
(Sello en Relieve del Condado de Bergen, NJ)

APOSTILLA

(Convención de la Haya de Octubre 5 de 1961)

- 1. País: Estados Unidos de América
Este documento público
- 2. Ha sido firmado por Kathleen A. Donovan

TRADUCCION OFICIAL No. 61674
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA



3. Actuando en calidad de Escribano del Condado
4. Lleva el sello/estampilla de Condado de Bergen

CERTIFICADO

5. En Trenton, New Jersey 6. Hoy 21 de Febrero, 2001
7. Por Peter R Lawrence, Tesorero de New Jersey
8. Certificado Número A128014
9. (SELLO)

(Sello Redondo de Oblea en Relieve)

10. Firma: (Firmado) Peter R Lawrence

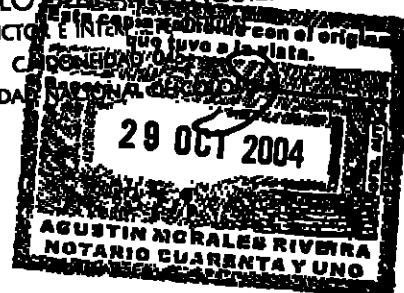
Certificado de Apostilla No. A128014 por el Tesorero de New Jersey, de fecha
Febrero 21, 2001.

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos de
esta oficina para su confrontación y a la cual me remito.

Bogotá, Marzo 8 de 2001.

[Handwritten signature]

TRADUCCION OFICIAL No 61871
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE con el original
que tuvo a la vista.
CANDIDATO DE ABOGADO
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA



[illegible]

2
8

P400

APOSTILLE

(CONVENTION DE LA HAYE DU 5 OCTOBRE 1961)

- 1. COUNTRY: UNITED STATES OF AMERICA
- 2. THIS PUBLIC DOCUMENT HAS BEEN SIGNED BY:
KATHLEEN A DONOVAN
- 3. ACTING IN THE CAPACITY OF:
COUNTY CLERK
- 4. BEARS THE SEAL/STAMP OF:
COUNTY OF BERGEN

CERTIFIED

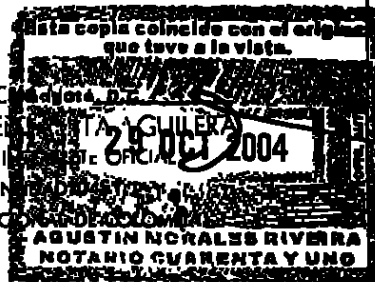
- 5. AT TRENTON, NEW JERSEY
- 6. THE 21ST DAY OF FEBRUARY 2001
- 7. BY: Peter R Lawrance, NEW JERSEY TREASURER
- 8. NO. A128014
- 9. SEAL/STAMP:
- 10. SIGNATURE

Peter R Lawrance



TRADUCCION OFICIAL
JUAN PABLO PIERRE
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA



Clarke, Modet & Co. Colombia Ltda.

PROPIEDAD INDUSTRIAL y DERECHOS DE AUTOR

Apartado Aéreo 92397
Santafé de Bogotá, Colombia

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

Melvin M Cox

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

Sun Chemical Corporation

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de
Delaware

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en

*222 Bridge Plaza South
Fort Lee NJ 07024 USA*

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 Santa Fé de 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, prórogas, 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 prórogas, 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, tutelas 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, desistír, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistír 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 hicieren.

Dado y firmado en *Fort Lee NJ USA*

a los *13* días de *Febr* de *2001*

Melvin M. Cox

Firma y manuscrito

By: Melvin M. Cox, Vice President, Sun Chemical Corp.

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

Melvin M. Cox

legal representative(s) of

Sun Chemical Corporation
an organization existing under the laws of
Delaware

and in present execution of its business activity, domiciled at

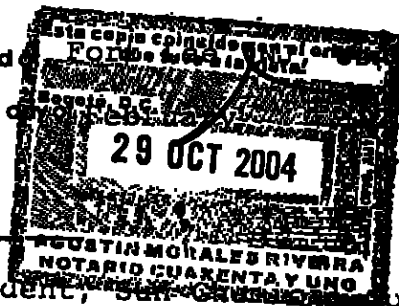
222 Bridge Plaza South
Fort Lee, NJ 07024 USA

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 Santa Fé de 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, vegetal varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, extensions, 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 extensions, 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 this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

Granted and signed

on this 13th day of February 2001



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

(Poderes otorgados en: El Salvador, Estados Unidos, Mexico 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 _____
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 e _____
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 Consul 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 Consul de
Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

En los Estados Unidos, los Estados Unidos, el Señor Consul de
Colombia, antes de otorgar, debe expedir una
certificación en la que constancia 1) de la existencia
legal de la persona, 2) de que esta ejerce actualmente
su objeto social, 3) de que la persona o personas que
representan al poder están facultadas para hacerlo, dejando
constancia de que tuvo a la vista las pruebas
de las circunstancias.

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is a CORPORATION)

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

This 13th day of February 2001,
the undersigned Notary CERTIFIES that

1. Melvin M. Cox
(name of the person who signs the power of attorney)

of legal age and domiciled
in Fort Lee, NJ
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 Vice President
of the juridical person Sun Chemical Corporation

4. The mentioned juridical person with place of
business in 222 Bridge Plaza South, Fort Lee NJ
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 representation 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.

ELIZABETH C. REYES

A Notary Public of New Jersey

My Commission Expires February 13, 2002

Notary Public

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

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUALS)

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 the corporate
purposes are actually being accomplished, 3) that the
person or persons who grant this Power of Attorney are
empowered to do it. The Consul will certify also that the
documents evidencing those circumstances were
exhibited to him.

STATE OF NEW JERSEY,
COUNTY OF BERGEN) SS:

I, Kathleen A. Donovan, Clerk of the County of Bergen
(the same being an office of Record of the aforesaid County,
having by law a seal)

DO HEREBY CERTIFY, That Elizabeth C. Reyes
whose name is subscribed to the attached certificate of acknowledgement, proof or affidavit, was at the time of taking said
acknowledgement, proof or affidavit, a NOTARY PUBLIC, duly commissioned and sworn and residing in said State, and was,
as such NOTARY PUBLIC, an officer of said State duly authorized by the laws thereof to take and certify the same, as well as
to take and certify the proof and acknowledgement of deeds for the conveyance of land, tenements or hereditaments, and other
instruments in writing to be recorded in said State, and that the said acknowledgement is duly executed and taken according to
the laws of said State, and that I am well acquainted with his/her handwriting and verily believe the signature to the attached
certificate is his/her genuine signature.

And I do further certify that the impression of the seal of such NOTARY PUBLIC is not required by the laws of this
State to be filed in my office.

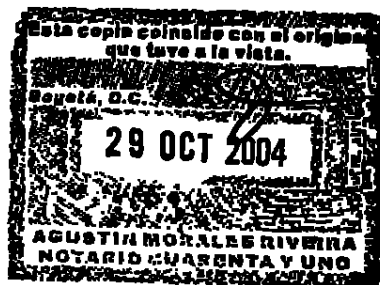
IN WITNESS WHEREOF, I have hereunto set my hand and affixed my official seal this

13 day of February A.D., 20 01

Kathleen A. Donovan Clerk

Deputy

TRADUCCION OFICIAL No. 01/034
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA



X
||

COMPOSICIONES ACUOSAS DE FASE

SIMPLE CURABLES CON ENERGÍA

CAMPO DE LA INVENCIÓN

Esta invención se relaciona con composiciones curables con energía basadas en agua útiles para preparar recubrimientos y tintas de impresión.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Descripción de la Técnica Relacionada

Las composiciones de recubrimiento curables con energía y tinta son típicamente compuestas de mezclas de derivados acrilatados tales como acrilatos oligoméricos y acrilatos monoméricos. En la mayoría de los casos, los materiales monoméricos son empleados en la composición para controlar la viscosidad de recubrimiento o formulación de tinta dependiendo del método particular de aplicación. Sin embargo, estos monómeros a menudo no reaccionan completamente durante la polimerización luego de curado con energía. Los monómeros que no reaccionan permanecen

como componentes residuales en la tinta de impresión seca o la película recubierta y son sometidos a migración por la absorción así como también el contacto de superficie. Esta migración de componentes residuales puede conducir a una multitud de problemas tales como "olor" y "pérdida de sabor" en aplicaciones de empaque sensibles tales como los empaques de alimentos. Alternativamente, los solventes son utilizados para reducir o manipular la viscosidad de la formulación para aplicaciones apropiadas. Sin embargo, el uso de solventes está a menudo asociado con emisiones inaceptables, toxicidad, y/o niveles de olor para aplicaciones de producto más sensibles.

Las características indeseables de los solventes residuales y los monómeros en recubrimientos y tintas especializados ha espoleado el avance de las composiciones curables con energía basadas en agua, el curado basado en elemento acuoso, y el desarrollo de procesos curables con energía en la presencia de agua. Aunque típicamente un solvente pobre para los compuestos orgánicos que tiene una tensión de superficie demasiado alta para humedecer muchos estratos de polímeros, el agua en este caso puede sin embargo ser el solvente ideal para

el suministro de recubrimiento y tinta capaz de disminuir la viscosidad y volatilizarse sin agregar, emisiones, toxicidad u olor. El reto es formular la compatibilidad del agua sobre un amplio rango de composiciones sin producir sensibilidad al agua y baja resistencia al roce después del curado.

Un ejemplo de una composición curable con energía se puede encontrar en la EP 287,019. Esta referencia describe una composición en donde el oligómero es un ácido carboxílico que contiene producto de reacción de un copolímero de anhídrido de estireno maléico y un hidroximetacrilato. La composición contiene además un diluyente reactivo etilénicamente insaturado, un fotoiniciador, y opcionalmente un tiol. La exposición de la composición a una fuente actínica, por ejemplo, una fuente de luz UV, da como resultado un material acuoso desarrollable útil en la elaboración de placas de impresión y fotorresistentes. Tal composición sería menos útil como un recubrimiento protector o un ligador en la tinta específicamente debido a la sensibilidad designada al desarrollo acuoso que conduciría a una baja resistencia a la fricción cuando se entra en contacto con el agua.

Otro ejemplo de una composición curable con energía desarrollable en medio acuoso se puede encontrar en la EP 287,020. Esta referencia describe un material oligomérico como el producto de reacción de un derivado de mono(met)acrilato de un copolímero de diol caprolactona y anhídrido estireno-maléico. La composición contiene adicionalmente de manera opcional un diluyente reactivo y un fotoiniciador. La exposición de la composición a una fuente de radiación actínica da como resultado un producto curado sólido útil en la elaboración de placas de impresión y fotorresistentes en donde las composiciones expuestas son desarrolladas utilizando un desarrollador acuoso alcalino. De nuevo, tal composición sería menos útil como un recubrimiento protector o un ligador de tinta debido a su sensibilidad al agua.

En ninguno de los casos anteriores se describe el suministro de la composición mediante una solución acuosa. La patente estadounidense No. 5,665,840 describe un polímero soluble en agua, reticulable que tiene en su cadena de copolímero como unidades estructurales monoméricas, una vinil lactama; un vinil alcohol; opcionalmente un vinil éster de ácido carboxílico con un

número alcano bajo; un agente reticulante de vinilo; y opcionalmente un fotoiniciador vinílico. Esta referencia también describe un proceso para la elaboración de prepolímeros así como también redes poliméricas reticuladas, insolubles en agua particularmente útiles para la elaboración de hidrogeles y artículos moldeados absorbentes de agua tales como los lentes de contacto. En razón a que estas redes poliméricas insolubles en agua reticuladas se hinchan con el agua, ellas serían inadecuadas como recubrimientos protectores curados y vehículos de tinta donde ellos exhibirían baja resistencia a la abrasión mecánica cuando están en la presencia de humedad.

La patente US No. 4,745,138 describe una clase de ésteres parciales de anhídrido de bajo peso molecular que contienen copolímeros capaces de suministrar composiciones líquidas no acuosas curables con energía para la producción de recubrimientos endurecibles con radiación sin la necesidad de emplear un solvente orgánico inerte. Estas composiciones emplean monómeros que contienen grupos terminales etilénicamente insaturados y copolímeros de anhídrido maléico caracterizados por tener funcionalidades anhídrido libres

y se dice que son particularmente adecuados para mejorar la adhesión de las capacidades de dispersión de las resinas ligadoras. Los ésteres parciales son producidos al esterificar una fracción de los grupos anhídridos mediante la abertura del anillo con un compuesto hidroxialquilacrílico o una mezcla de éstos con un alcohol alquilo monohídrico. En virtud de la introducción de los sustituyentes hidrófobos (particularmente los ésteres de alcoholes alquilo monohídrico) y la ausencia de grupos de ácido carboxílico estas composiciones cubren las películas que son más resistentes al agua y solventes que aquellas hechas de acuerdo con las referencias previas. Sin embargo, en estas patentes no se discuten las soluciones acuosas de estos polímeros suministradas mediante hidrólisis del anhídrido residual en sustancias cáusticas diluidas, el uso de esta solución es para estabilizar las soluciones o las dispersiones coloidales de otras, los materiales menos polares, o las composiciones de recubrimiento o tinta preparadas con estas soluciones.

Una aproximación paralela utiliza soluciones de oligómeros hidrofílicos acrilatados solos o juntos con los polímeros anteriormente mencionados. Los oligómeros

X

acrilatados (y las soluciones de resina de polímero hechas con oligómero) tienen una viscosidad que es típicamente demasiado alta para ser utilizada directamente para la elaboración de tintas de recubrimiento e impresión. El uso de agua como un diluyente para disminuir la viscosidad de las mezclas oligoméricas acrilatadas curables con energía se han descrito en la patente U.S. 6,011,078 en donde son utilizadas mezclas para aplicaciones en recubrimientos de madera y pisos. Las formulaciones enseñadas en esta patente son dispersiones o emulsiones y requieren la previa evaporación del agua seguida por la exposición a una temperatura por encima de la temperatura de formación de película mínima (MFFT) antes de la exposición a la fuente actínica. Sin la formación de película antes del curado del polímero reticulado curado con energía resultante tiene una coherencia muy débil, le falta adherencia a un sustrato, y no suministra la resistencia a la fricción requerida. Adicionalmente, la(s) etapa(s) adicional(es) de secado hacen lenta la velocidad de impresión e incrementan el potencial de originar defectos en la superficie (por ejemplo pérdida de brillo).

Los poliésteres funcionales acrílicos que contienen estructuras de sal se describen en M. Philips, J. M. Loutz, S. Peeters, L. Lindekens, *Polymers Saint Colour J.*, 183, #4322, p. 38 (1993). Estos son combinados con monómeros hidrofílicos (por ejemplo polietilenglicol diacrilato) y agua para elaborar recubrimientos protectores curables con radicación. Las combinaciones son descritas como soluciones homogéneas que se pueden recubrir y curar con radiación mediante fotoiniciadores UV y solubles en agua para dar recubrimientos resistentes por encima a la fricción y al lavado. También, ver J. M. Loutz, S. Peeters, L. Lindekens, *J. Coated Fabrics*, 22, p.2298 (1993). En realidad, todas estas formulaciones son muy limitadas en la cantidad de agua que se puede incorporar y están comprendidas de una fracción de masa de resina alta (mayor de 65% en peso del vehículo) con consecuentemente alta viscosidad. Típicamente, más del 30% en peso de agua sobre la base de líquidos totales (vehículo) origina el desempeño degradado en los ejemplos suministrados. Debido a este hecho, menos del 10% de agua se recomienda; y aún con este contenido de agua "se recomienda una etapa térmica sin destello con el fin de facilitar la formación de microporosidad en la película".

Para hacer recubrimientos basados en agua y tintas que: no requieran secado antes de la curación, curan con buena adherencia, ofrezcan películas resistentes a la fricción, y se caractericen por el bajo olor y sea bajo en extraíbles, se necesiten mezclas de fase simple de oligómeros acrilatados altamente funcionales y polímeros en solución acuosa o en una microesulsión acuosa termodinámicamente estable en viscosidades inferiores a 500 cP (25° C, 10 s-1) toleradas sobre prensas típicas (por ejemplo, pantallas flexo, de grabado, y rotatorio). La formulación de tales sistemas para contener tanto componentes hidrofílicos, como hidrófobos, polímeros altamente funcionales y oligómeros, y niveles de agua que excedan el 25% del peso (no incluyendo sólidos dispersados) para suministrar control de viscosidad sin sacrificar la velocidad de curado es un reto que no se cumple en la técnica anterior.

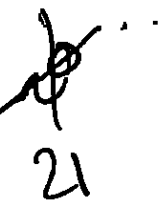
RESUMEN DE LA INVENCION

La invención es una composición acuosa de fase simple curable con energía que comprende agua, un oligómero etilénicamente insaturado, y una resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales ácidos o

básicos neutralizados. Preferiblemente, los componentes están en tales proporciones y estructuras que logran más del 25% en peso de agua a menos del 60% en peso de resina en la masa de líquido total.

En una modalidad de la invención, una composición acuosa de fase simple curable con energía está comprendida de agua y resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales ácidos y básico es neutralizados. Preferiblemente, estos componentes están en tales proporciones como para lograr más del 26% en peso de agua en una masa líquida total.

Una modalidad adicional de la invención es una composición de tinta de impresión acuosa curable con energía que comprende un colorante en un vehículo de fase simple que tiene como sus componentes agua, un oligómero etilénicamente insaturado, y una resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales ácidos o básicos neutralizados. Preferiblemente, estos componentes están en tales proporciones y estructuras para lograr más del 25% en peso de agua a menos del 60% en peso de resina en la porción del vehículo.



Una modalidad adicional de la invención es una composición de tinta de impresión acuosa curable con energía que comprende un colorante en un vehículo de fase simple que tiene como sus componentes agua y una resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales ácidos o básicos neutralizados. Preferiblemente, estos componentes están en tales proporciones como para lograr más del 40% en peso de agua en el vehículo.

Las condiciones bajo las cuales las composiciones descritas son definidas como de fase simple son dadas por la temperatura, humedad y presión en el ambiente prevalente en el momento de la cura. Además, se prefiere que los vehículos líquidos de las composiciones también sean de fase simple a temperatura, humedad y presión ambiente.

Una modalidad adicional de la invención es un método para formar un recubrimiento resistente al agua curado con energía sobre un sustrato que comprende: el recubrimiento de un sustrato con una composición de recubrimiento acuosa curable con energía, como se describió aquí, sometiendo entonces el sustrato recubierto a una fuente actínica antes de la remoción del agua formando de esta

22

manera un recubrimiento resistente al agua curado con energía.

Una modalidad aún adicional de la invención es un método para imprimir utilizando una composición acuosa curable con energía al aplicar a un sustrato las composiciones de tinta acuosa curables con energía como se describió aquí y sometiendo luego el sustrato a una fuente actínica antes de la remoción del agua formado de esta manera un producto impreso resistente al agua curado con energía.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La invención puede ser más completamente entendida mediante el uso de los dibujos que la acompañan.

La figura 1 es un diagrama de fase triangular tricomponente en el cual los componentes son: (A) agua, (B) un oligómero parcialmente soluble en agua, y (C) una resina etilénicamente insaturada soluble en agua. Cada vértices es un componente puro y cada punto sobre y dentro del diagrama corresponde a una fracción de masa (o expresada como porcentaje en peso) de cada uno de los tres componentes posibles de tal forma que la suma de las

fracciones de la masa sea 1,0 o 100% en peso). Cada fracción de masa es leída por la construcción de tres líneas paralelas con el lado opuesto del vértice para el componente puro en cuestión y leyendo la intersección de estas líneas (por ejemplo a-a', b-b', c-c' para el punto (18)) sobre las escalas combinadas binarias que son los lados de la figura. Nosotros estamos interesados en las regiones de baja viscosidad, fase simple en este diagrama.

La figura 2 es un diagrama de fase tetraédrica tetracomponente en el cual los componentes son: (A) agua; (B) un oligómero parcialmente soluble en agua, (C) una resina etilénicamente insaturada soluble en agua, y (D) un oligómero insoluble en agua. De modo, cada vértice es un componente puro y cada punto en o dentro del diagrama corresponde a una fracción de masa (o expresada como porcentaje en peso) de cada uno de los cuatro componentes de tal forma que la suma de las fracciones de masa sea 1,0 (o 100% en peso). Las fracciones de masa son leídas por la intersección de los planos paralelos a la cara opuesta al vértice para el componente puro en cuestión con las escalas combinadas binarias que son los lados de la figura. La figura 1 es una cara del tetraedro (donde

la fracción de masa del componente D es cero). Nosotros estamos interesados en las regiones de baja viscosidad de fase simple que contienen D en este diagrama.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención enseña el uso preferido de composiciones curables con energía de fase simple, acuosas en la elaboración de recubrimientos y tintas de impresión. Estas composiciones de fase simple se pueden formar como soluciones terciarias o cuaternarias o como microemulsiones comprendidas de (A) agua; (B) oligómeros solubles en agua; (C) resinas etilénicamente insaturadas solubles en agua; y opcionalmente, (D) oligómeros insolubles en agua. Estos componentes están preferiblemente en tales proporciones y estructuras para lograr más de un 25% en peso de agua en la porción de líquido total (vehículo) con menos del 60% en peso de la resina solubilizante. En las soluciones de fase simple de la presente invención, la resina contiene grupos funcionales ácidos o básicos neutralizados que la hacen soluble en la composición acuosa final. Adicionalmente, en la presente invención la proporción de agua puede ser libremente ajustada para lograr cualquier viscosidad de

25

aplicación objetivo y asegurar el curado completo en el proceso donde ocurre el secado y curado simultáneamente sin atmósfera inerte.

En la presente invención, como en la técnica anterior, el agua es utilizada grandemente como un diluyente para controlar la viscosidad de la composición. Pero como contraste a las comulaciones de recubrimiento de la técnica anterior, la invención demuestra una forma de extender la compatibilidad del agua en la composición a un nivel mucho más alto del previamente logrado. Con un incremento de la compatibilidad del agua, nosotros somos capaces de utilizar agua para crear formulaciones bajas en olor en razón a que nosotros podemos ahora utilizar componentes de bajo peso molecular (met)acrilatados aunque aún manteniendo una viscosidad apropiadamente baja. La resina es completamente soluble en agua cuando está aún parcialmente neutralizada, y está así estructurada con el fin de permitir una mezcla de fase simple (es decir soluciones) de ingredientes al funcionar como una ayuda "solubilizante". Para lograr esto, la resina comprende tantos segmentos hidrófobos como hidrofílicos. Solamente el oligómero insoluble en agua de los componentes principales listados no contribuye a

16

estabilizar una composición de fase simple acuosa. En su lugar, su nivel es permitido para la incorporación de elementos hidrófobos en la resina y el oligómero parcialmente soluble en agua.

Como se utiliza aquí, el término "solución" pretende tener su significado convencional como mezcla homogénea de fase simple al disolver una o más sustancias en otra sustancia, es decir un líquido o sólido de fase simple. Como se utiliza aquí el término "miscible" pretende significar que dos o más componentes formen una solución de fase simple. Como se utiliza aquí el término "soluble en agua" pretende significar que un componente es miscible en agua en una proporción de concentración extensa, por ejemplo 0-90% en peso de agua o más en la masa total de la porción de líquido (vehículo), para formar una solución acuosa de fase simple, binaria. Como se utiliza aquí el término "parcialmente soluble en agua", pretende significar que un componente es miscible en agua solamente en una proporción en concentración limitada, por ejemplo 0 a 70% en peso de agua, formando una solución acuosa de fase simple.

27.

Como se utiliza aquí el término "microemulsión" es utilizado para describir una suspensión coloidal clara, homogénea, termodinámicamente estable de tal tamaño de partícula que todos los atributos de una solución cierta aplican (excepto quizás para la longitud de onda de luz máximamente dispersada). Desde este punto, el término solución implicará que el resultado descrito también se puede lograr mediante una microemulsión termodinámicamente estable. Esta descripción no debe ser confundida con una solución metaestable (como, por ejemplo, en un polímero en emulsión), una dispersión más gruesa que no es ciertamente termodinámicamente estable sino solamente cinéticamente estable. Esto no implica que tales emulsiones cinéticamente estables no sean útiles en mezclas con la solución de la invención, pero que la base de la formulación sea una solución de los componentes discutidos dentro de los cuales una cuarta o quinta parte del componente emulsificado se pueda dispersar.

El término "curable con energía", como se utiliza aquí, pretende significar una composición, material o sistema de radical libre, de curado por adición, endurecido, polimerizable o reticulable o cualquier composición, material o sistema curado por adición, endurecido, o



reticulable, en donde la curación, endurecido, polimerización o reticulación ocurre mediante la acción de una fuente de radiación actínica tal como luz ultravioleta (UV) radiación de haces de electrones (EB), y similares. Como se utiliza aquí "radiación actínica" se define en su sentido más amplio como cualquier radiación que es capaz de exponer película fotográfica.

Los sistemas de fotoiniciación de radical libre se pueden incorporar dentro de los sistemas de curado por adición de las soluciones de fase simple de la presente invención con el fin de mejorar la curación. Los colorantes se pueden incorporar utilizando las soluciones de fase simple de la invención como un vehículo para producir tintas basadas en agua que tienen excelente reología y son adecuadas en un amplio rango de aplicaciones de impresión desde aplicaciones de chorro de tinta hasta tintas de pasta de mayor viscosidad. Las temperaturas en las cuales las composiciones de recubrimiento son típicamente almacenadas y utilizadas son aproximadamente temperatura ambiente. De acuerdo con esto, estas soluciones estables a temperatura ambiente son deseables y logradas dentro del alcance de la presente invención. Además, nosotros requerimos que la composición también

27
29

sea de fase simple a la temperatura que corresponde al punto de curación.

Las composiciones de recubrimiento curables con energía de la presente invención pueden ser más completamente entendidas a partir de la siguiente descripción suministrada con relación a las figuras 1 y 2 de los dibujos que la acompañan. A lo largo de la descripción, los caracteres de referencia similares se refieren a elementos similares en todas las figuras. El término componente incluye especies moleculares simples (componentes puros) y mezclas de componentes similares denominados pseudocomponentes que se parten entre fases en múltiples regiones de fase del diagrama de fase sin la alteración de la abundancia relativa de cada componente del pseudocomponente en cada fase. También como se utiliza aquí, el término "componente principal" pretende significar un componente (o pseudocomponente) que tiene más del 5% en peso de concentración en las composiciones de la presente invención. Las figuras contenidas en los dibujos están destinadas solamente a ilustraciones de las composiciones curables con la energía acuosa terciaria y cuaternaria de la presente invención y no están necesariamente dibujadas a escala o reflejan ninguna

30

transición de fase actual ligada entre estas regiones en el diagrama de fase.

La región de máximo interés en el diagrama de fase triangular (10) en la figura 1 está incluida por el fragmento trapezoidal sombreado transversal (15) con su contenido alto de resina limitado por 60% en peso de línea de resina; su contenido bajo de resina obtenido por la curva de punto de nube (12); su lado de agua inferior en el 25% en peso de línea de agua; y su lado de agua alto por el binario resina/agua (línea (A-C)). Sobre esta región, la composición es de fase simple e inventiva. La viscosidad se puede variar al variar las fracciones de masa de agua y/o resina para coincidir con aquella requerida por la velocidad de impresión y la técnica de aplicación. El curado es rápido en virtud de la solubilidad de oxígeno más baja en esta región.

El límite de la transición de fase (12), es decir la curva del punto de nube, define las concentraciones del componente en las cuales la mezcla terciaria hace la transición de dos fases en la región (14) a una fase simple en la suma de las regiones (15) y (16). Se entiende que el límite de transición de fase (12) puede

asumir cualquier forma. Adicionalmente, su ubicación dentro del diagrama de fase (representado por las flechas "<----->" cerca de los puntos x, y, y z), depende del oligómero específico parcialmente soluble en agua y la resina específica escogida de la mezcla terciaria así como también otros factores tales como la temperatura exacta en el punto de curado, la presión de la línea de presión y la interacción con otros componentes no principales de la composición tales como los agentes de humectación y los fotoiniciadores.

La solubilidad en el agua del oligómero parcialmente soluble en agua, la resina soluble en agua se ilustra adicionalmente por la porción de mezcla binaria del diagrama representado por la base (A_B) y la base (A_C), respectivamente. Las concentraciones de la mezcla de oligómero soluble en agua/ parcialmente soluble en agua se definen por los puntos a lo largo de la base (A_B) que contienen el punto de sombra X donde la solución de fase simple converge a una mezcla de dos fases. Así, las mezclas que caen dentro de este segmento base (A_X) son mezclas de dos fases. Aunque las mezclas que caen dentro del segmento base (X_B) son soluciones de fase simple en esta ilustración. De acuerdo con esto, el oligómero se

puede denominar "parcialmente soluble en agua" para los propósitos de esta invención cuando la cantidad representada por el segmento de línea (A_X) es mayor del 30% del segmento total (A_B).

Las concentraciones de la mezcla de agua/resina solubilizante soluble en agua se definen por los puntos a lo largo de la base (A_C) que contiene el punto de nube donde la solución de fase simple converge a una mezcla de dos fases. Así, la mezcla que cae dentro del segmento de base (A_Y) son dos fases, mientras que las mezclas que caen dentro segmento (Y_C) son soluciones de fase simple. De acuerdo con esto, la resina se puede denominar "soluble en agua" cuando la cantidad representada por el segmento de línea (Y_C) es mayor del 30% del segmento de línea total (A_C).

En la **figura 2**, se ha agregado un componente adicional D, el oligómero insoluble en agua. La **figura 1** es reproducida en la **figura 2** como la cara triangular más adelantada del diagrama de fase tetraédrico (20) donde la fracción de masa de D es cero. La curva del punto de nube (12) también se ilustra en esta cara. Otro límite de fase importante (22) es mostrado en la cara A-B-D que comparte

33

un punto en el binario A-B con la curva de punto de nube previamente discutida y se extiende hasta el punto D: En relación a los segmentos de volumen similar a caja internos (19) y (23) sobre el diagrama de fase tetraédrico, los segmentos de superficie de límite de transición de fase $b-b'-b''-b'''$ (28) y $a-a'-a''-a'''$ (25) representan regiones de una superficie del punto de nube interna que define las concentraciones del componente en las cuales la transición de fase para la mezcla cuaternaria ocurre desde las dos fases de la región de concentración (24) a una fase simple en la región de concentración (26) sumadas sobre el diagrama total. Se entiende que el límite de la transición de fase puede asumir cualquier forma. Adicionalmente, su ubicación dentro del diagrama de fase depende del oligómero parcialmente soluble en agua específico, resina, y oligómero disoluble en agua empleado en la mezcla cuaternaria así como también otros factores tales como la temperatura exacta de la interacción con otros componentes no principales de la composición.

AGUA

Un componente principal de las composiciones de la presente invención es el agua. El agua funciona como un diluyente libre de olor utilizado para ajustar la viscosidad de la composición. Adicionalmente, el agua en tales cantidades como para ser retenida completa o en parte en el líquido aplicado en el punto de curado suministra la movilidad del segmento de polímero necesaria para un alto grado de curado. Y finalmente, la solubilidad disminuida del oxígeno en el medio acuoso contribuye a una proporción rápida del curado en la ausencia de gas inerte. Todos estos beneficios se incrementan en la medida en que se incrementa la proporción del agua en la fórmula. La viscosidad de estas soluciones puede ser ajustada toda al ajustar las proporciones del diluyente miscible y el oligómero restante siempre y cuando el líquido resultante permanezca como un líquido de fase simple, preferiblemente con fracciones de agua mayores de 25% en peso en el líquido de fase simple. El último es un punto importante no solo para la libertad de la viscosidad de ajuste sino también con el fin del que el agua por encima de cierto límite sea suministrada en el punto de curado

6
35

para mantener fluidez y una baja tensión de oxígeno cuando ocurren simultáneamente la curación y el secado.

ligómero Etilénicamente Insaturado Soluble en Agua

El oligómero soluble en agua (o el oligómero parcialmente soluble en agua, Vide infra) funciona como un extendedor de más bajo peso molecular. Este es típicamente multifuncional, que comprende al menos dos grupos (meth) acrilato. El principal requisito diferente a la solubilidad es que este rápidamente se construya en la red después de la iniciación de polimerización. La proporción en peso de la resina al extendedor de oligómero soluble en agua generalmente varía desde 2,0 a 0,2, preferiblemente 1,0 a 0,4, y más preferiblemente 0,7 a 0,6. La exacta escogencia depende de la estructura tanto de la resina como del extendedor oligomérico y el tipo de propiedad más deseado (por ejemplo resistencia al pelado o resistencia al agua).

El oligómero soluble en agua preferiblemente forma una solución acuosa dentro de soluciones restringidas de los componentes de oligómero/agua. Así, un "oligómero parcialmente soluble en agua" es un oligómero que es

236

miscible en agua pero solamente en un rango de concentración limitado, por ejemplo 0-70% en peso de agua de la masa total, para formar una solución acuosa de fase simple. Como se definió anteriormente con referencia al segmento base (A_B) en las figuras que la acompañan, un oligómero es "parcialmente soluble en agua", como se definió mediante el diagrama de fase, cuando la cantidad de oligómero representada por el segmento de línea (A_X) es mayor de 30% del segmento de base (A_B). Típicamente, el segmento de línea (A_X) varía entre 30% a aproximadamente 90% del segmento de base total (A_B).

El oligómero soluble en agua es uno adicional caracterizado como un monómero o macrómero que contiene insaturación etilénica y que se puede polimerizar o reticular en una polimerización de radical libre. También este contiene suficientes grupos solubles en agua tales como grupos hidroxilo, segmentos de óxido de etileno, y similares para asegurar al menos una toma de agua del 5% en el binario oligómero/agua. Preferiblemente, el oligómero soluble en agua es, por ejemplo, seleccionado de acrilatos, metacrilatos combinaciones de estos. Típicamente, el oligómero soluble en agua contendrá uno o más grupos acrilato o metacrilato. Los acrilatos o

metacrilatos útiles como oligómeros solubles en agua de la presente invención, pueden ser seleccionados del grupo que consiste de epoxi acrilatos, epoxi metacrilatos, polieter acrilatos, polieter metacrilatos, poliéster acrilatos, poliéster metacrilatos acrilatos de polimetano, metacrilatos de polimetano, acrilatos de melamina, metacrilatos de malamina, trimetanolpropanoacrilato etoxilado, trimetanolpropano metacrilato etoxilado, di(trimetanolpropano)acrilato etoxilado, di(trimetanolpropano)metacrilato etoxilado, pentaeritritol acrilato etoxilado, pentaeritritol metacrilato etoxilado, dipentaeritritol acrilato etoxilado, dipentaeritritol metacrilato etoxilado, neopentaglicol acrilato etoxilado, neopentaglicol metacrilato etoxilado, propilenglicol acrilatos etoxilados, propilenglicol metacrilatos etoxilados, polietilenglicol diacrilatos y polietilenglicol dimetacrilatos. Particularmente preferidos son los oligómeros de alquilepoxi acrilatos y alquilepoxi metacrilatos.

Los componentes de oligómeros solubles en agua pueden ser un oligómero simple o una combinación de dos o más oligómeros como se describió anteriormente. En el caso,

30

una combinación es utilizada, un pseudocomponente (B') es sustituido por el componente puro (B) en el diagrama de fases sin ninguna condición adicional. El empleo de pseudocomponentes para simplificar los diagramas de fase es bien conocido en la técnica.

Típicamente, cuando el oligómero es un oligómero parcialmente soluble en agua, este acepta al menos 5% de agua para formar la solución acuosa, y preferiblemente acepta 10% o más de agua.

Además, el oligómero soluble en agua puede ser demasiado compatible con agua (línea (A_X) menos de 30% de la línea (A-B) en la figura 1). Cuando el oligómero soluble en agua (o la mezcla de oligómeros solubles en agua) está presente en más del 50% en peso de los sólidos totales obtenidos mediante la evaporación del agua del líquido total (vehículo), el oligómero soluble en agua (o la mezcla) debe aceptar no más del 70% en peso de agua en una solución líquida de fase simple oligómero-agua binaria (o pseudobinaria). El resultado de la compatibilidad de agua demasiado alta es que la resistencia al agua de la película curada final será degradada.

4
39

Resina Etilénicamente Insaturada Soluble en Agua

La resina etilénicamente insaturada soluble en agua forma una composición de fase simple estable con proporciones extensivas de componentes binario oligómero/agua, que comprende al menos 10 a 80% en peso o más en el líquido total. Como se definió anteriormente en referencia al segmento de línea (A_C) en las figuras que la acompañan, una resina es "soluble en agua" si, como se definió mediante el diagrama de fase, la cantidad representada por el segmento de línea (C_Y) es mayor del 30% del segmento (A_C). Típicamente, el segmento de línea (C_Y) varía entre 60% a 95% del segmento de base total (A_C), aunque la resina soluble en agua puede formar soluciones de fase simple a través del rango de concentración representado por el segmento total (A_C).

La palabra resina tiene su connotación usual para tintas y recubrimientos, es decir, un polímero sólido duro que muestra propiedades típicas de peso molecular mayor suministrado por las estructuras unidas al hidrógeno sin que sean en el presente de alto peso molecular. El peso molecular promedio de peso preferido es mayor de 1.000

45
40

pero menor de 100.000 daltons, más preferiblemente mayor de 1000 pero menor de 50.000 daltons y más preferiblemente mayor de 1000 pero menor de 10.000 daltons.

Adicionalmente, en la presente invención, la resina soluble en agua es un tipo particular de material activo de superficie que funciona como un agente "solubilizante", capaz de ayudar a la disolución de componentes insolubles en agua en la solución acuosa. Este hace esto al incorporar químicamente estructuras sustancialmente hidrofílicas (por ejemplo grupos iónicos y que se unen a hidrógeno tales como carboxilo) e hidrófobas (por ejemplo hidrocarburo) (como grupos pendientes o como grupos de segmento de cadena principal). Por ejemplo, la resina puede tener grupos funcionales ácidos (por ejemplo grupos ácidos carboxílicos pendientes) que son parcial o totalmente neutralizados con una base (por ejemplo una amina) para formar una sal de resina soluble en agua. Alternativamente, la resina polimérica puede tener grupos funcionales básicos (por ejemplo grupos aminos) que son parcial o totalmente neutralizados con un ácido (por ejemplo un ácido carboxílico) para formar una sal de

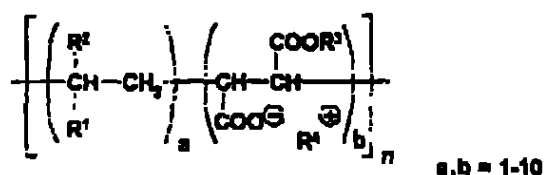
resina soluble en agua. Preferiblemente, la resina contiene al menos dos grupos acrílicos, grupos metacrílicos, o combinaciones de éstos, por molécula; más preferiblemente tres a cinco por mol; y más preferiblemente más de seis de tales funciones por mol. Los grupos funcionales de ácido carboxílico, que son neutralizados con una base, están en tal número como para generar un número ácido mayor de 80 (mg de KOH para neutralizar completamente 100 g de resina) para asegurar la solubilidad en el agua sobre al menos una porción del binario agua/resina. Y preferiblemente, la resina también contiene sustituyentes hidrófobos (por ejemplo ésteres o alcoholes alifáticos) en una proporción que genera buenas propiedades de dispersión de pigmento, resistencia al agua, y propiedades consistentes con los anteriores requisitos. Así una resina preferida etilénicamente insaturada es un producto de neutralización de una base con un polímero curable con energía o resina que contiene grupos de ácido carboxílico; grupos acrílicos y/o grupos metacrílicos; y ésteres de alcoholes hidrófobos, en donde el producto de neutralización es una sal de resina acrilatada soluble en agua.

42

Una resina curable con energía particularmente preferida es un copolímero de anhídrido estirénico/maléico parcialmente esterificado con un hidroxialquil acrilato o metacrilato (por ejemplo hidroxietil acrilato, hidroxietil metacrilato, hidroxibutil acrilato, o hidroxibutil metacrilato) y un alcohol alifático con longitud de cadena media (por ejemplo n-propanol, n-butanol, amil alcohol, isoamilalcohol, y similares). Al incrementar la proporción del hidroxibutilo (met)acrilato la proporción de hidroxietilo (met)acrilato acrilato, la proporción de alcohol normal (no funcional) a funcional o alcohol ramificado, y la proporción de alcohol de cadena larga a alcohol de cadena más corta, la hidrofobicidad de la resina se puede incrementar. Además, al disminuir la proporción de la esterificación total, incrementar la proporción de neutralización de los grupos ácidos por cáusticos, o mediante la escogencia de cáusticos más altamente hidratados (por ejemplo hidróxido de litio), la hidrofilicidad se puede incrementar. Mediante el uso de estas herramientas, la resina se puede hacer para ser soluble en agua, para estabilizar las expresiones coloidales y las soluciones de oligómeros insolubles en agua, estabilizar las dispersiones de pigmentos, y aún resistir el agua en el producto curado final.

43

Un ejemplo de un polímetro curable con energía de este tipo es el descrito en la solicitud de patente internacional PCT WO 99/193669, que se incorpora aquí como referencia. De acuerdo con esto, una sal de resina preferida es un concentrado de resina que contiene 39-41% en peso de sólidos de resina en agua y neutralizada con amonio a un pH de 6,5. La resina es curable con energía teniendo la estructura general.



Aunque cualquier compuesto básico (por ejemplo hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, o hidróxido de litio o aminas tales como amonio, alquilaminas, u oligómeros que contienen aminas) se pueden utilizar para neutralizar los grupos ácidos de la resina, amonio, aminas combinaciones de estos son las preferidas. Una base preferida se selecciona de aminas terciarias. En una modalidad particularmente preferida, la base es una amina terciaria etilénicamente insaturada como se describió en la

~~44~~
44

solicitud de patente U.S. co-pendiente USSN _____.
Con poliaminas terciarias seleccionadas, con alcohol funcional, etilénicamente insaturadas como agentes neutralizantes, los grupos ácidos sobre la resina pueden ser totalmente neutralizados para formar un ionómero soluble en agua reticulado. La amina terciaria etilénicamente insaturada suministra el contra ión de la resina ácida y le permite al ionómero formado "stereo" polimerizarse durante la fotoreacción para formar una red reticulada adicional sobre los grupos etilénicamente insaturados así como también sobre la estructura iónica. A diferencia de otras tecnologías de resina, curables con energía basadas en agua, en donde la resistencia al agua se imparte a la película de resina mediante la evaporación de amonio, por ejemplo, que cambia el equilibrio ácido base en el material post curado), aquí al utilizar una base etilénicamente insaturada, la resina neutralizada forma una red reticulada adicional instantáneamente sobre ambos lados del ionómero mediante radiación inducida por polimerización de adición de radical libre. El resultado es una película curada con energía que tiene un solvente mejorado y una resistencia al agua de la red interpenetrante de enlaces covalentes

~~45~~
45

iónicos y brillo mejorado de una cura de superficie más rápida.

Oligómeros Etilénicamente Insaturados Insolubles en Agua

Los oligómeros insolubles en agua adecuados para uso con la presente invención son curables con energía y forman mezclas de dos fases con agua dentro de proporciones extensivas del espacio de la composición binaria oligómero/agua insoluble en agua (segmento de línea (A-D) en la figura 2). Como se definió anteriormente en referencia al segmento de línea (A_D) en la figura 2 que acompaña, el oligómero insoluble en agua es típicamente insoluble sobre el rango de concentración total agua/oligómero representado por el segmento (A_D). Sin embargo, un oligómero que es capaz de incorporar 5% de peso en agua o menos también está incluido como insoluble en agua para el propósito de esta invención.

Aunque el oligómero insoluble en agua típicamente es totalmente no miscible en agua, el oligómero insoluble en agua puede formar una solución con los oligómeros solubles en agua dentro de proporciones extensivas de las composiciones binarias (oligómero insoluble en

46

agua)/(oligómero soluble en agua). El oligómero insoluble en agua es preferiblemente miscible en oligómero soluble en agua sobre un rango de concentración extensivo, por ejemplo 5 a 95% en peso de agua insoluble en la mezcla total, para formar una solución binaria de fase simple. Típicamente, los oligómeros insolubles en agua son compuestos (o mezclas de compuestos similares), que tienen uno, dos o más grupos etilénicamente insaturados terminales. Representantes de tales compuestos, por ejemplo, incluyen: dipropilenglicol diacrilato; tripropilenglicol diacrilato; butanodiol diacrilato; exanodiol diacrilato; hexanodiol diacrilato alcoxilado; trimetiolpropano triacrilato; trimetilpropano triacrilato alcoxilado; di (triemtilol propano triacrilato); glicerolpropoxi triacrilato; pentaeritritol tricrilato; pentaeritritol triacrilato alcoxilado; di (pentaeritritol triacrilato); neopentaglicol diacrilato; neopentaglicol diacrilato alcoxilado; dipropilenglicol dimetacrilato; tripropilenglicol dimetacrilato; butanodiol dimetacrilato; hexanodiol dimetacrilato; hexanodiol dimetacrilato alcoxilado; trimetiol propano trimetacrilato; trimetanol propano triametoalato alcoxilado; di (trimetanol propano triacrilato); glicerol propoxi trimetacrilato; pentaeritritol trimetracrilato;

~~47~~
49

pentaeritritol trimetacrilato alcoxilado; di
(pentaeritritol trimetacrilato); neopentaglicol
dimetacrilato; neopentaglicol dimetacrilato alcoxilado; y
similares y combinaciones de estos. El oligómero
insoluble en agua puede contener una combinación de
monómeros y acrílicos y triacrílicos junto con un
monómero que contiene un grupo etilénico terminal simple.
Los oligómeros insolubles en agua pueden ser resinas
epoxi acrilatadas; ésteres bis acrílicos de bisfenol A;
poliuretanos acrilatados; poliésteres acrilatados;
poliéster acrilatado y similares. Los oligómeros
insolubles en agua preferidos de este tipo incluyen di-
(3-metacriloxi-2-hidroxipropil éter de bisfenol -A; di
(2-metacriloxietil éter de bisfenol A; di (3-acriloxi-2-
hidroxipropil éter de bisfenol-A; di(2-acriloxietil éter
de bisfenol-A; y similares.

Resinas que Contienen Soluciones Acuosa de Fase Simple Binarias

Una modalidad acuosa de fase simple binaria de esta
invención es una composición acuosa de fase simple
curable con energía que comprende una solución de fase
simple de agua y sal de resina etilénicamente insaturada

48

soluble en agua en donde la sal de resina está compuesta de, por ejemplo, el producto de neutralización de amonio, una amina o una amina terciaria etilénicamente insaturada y una resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales ácidos. Como se discutió previamente en relación con la sal de resina etilénicamente insaturada soluble en agua, la resina etilénicamente insaturada contiene grupos acrílicos, grupos metacrílicos a una combinación de estos y se neutraliza mediante amonio, una amina o una amina terciaria etilénicamente insaturada para formar la sal de resina. La naturaleza de la sal de resina etilénicamente insaturada soluble en agua y el oligómero soluble en agua se ha discutido anteriormente, y aquellas discusiones aplican a esta modalidad de la invención.

Composiciones Acuosas de Fase Simple Terciarias que Contienen Oligómeros y Resinas Solubles en Agua

La figura 1 ilustra las composiciones curables con energía de fase simple terciarias de esta invención. Esta modalidad es una composición acuosa curable con energía que comprende una solución de fase simple de agua, un oligómero soluble en agua polimerizable con adición libre

44
49

de radial o alternativamente un oligómero parcialmente soluble en agua, y una sal de resina etilénicamente insaturada soluble en agua. La naturaleza general de esta modalidad se discutió anteriormente. De manera similar, la naturaleza de la sal de resina etilénicamente insaturada soluble en agua y el oligómero soluble en agua se han discutido anteriormente. Estas discusiones aplican a esta modalidad de la invención.

El límite de la solubilidad del agua del oligómero se expresa por la posición del punto X en la figura 1. En esta invención, se prefiere que X comprenda más del 10% en peso y menos del 70% en peso de agua y más preferiblemente que X comprenda más del 20% en peso y menos del 40% en peso agua. Si el punto X comprende menos del 10% de peso en agua (es demasiado cercano al punto B), la región de dos fases ((14) en la figura 1) será demasiado larga, extendiéndose tan lejos hacia el punto C en el punto Z que las soluciones de fase simple resultantes por encima del punto Z se vuelven demasiado viscosas para usarse en aplicaciones de artes gráficas comunes. Similarmente, si el punto X comprende más del 70% en agua, el polímero resultante curado será demasiado

50

sensible al agua para ser útil como un recubrimiento protector.

Las composiciones terciarias preferidas comprenden composiciones de fase simple estables dentro de la región (15) en el diagrama de fase (10) de la figura 1. Las propiedades de las composiciones preferidas dentro de esta región se pueden ajustar por la escogencia del oligómero A y la resina C como será evidente de los ejemplos adelante.

Composiciones Acuosa de Fase Simple Cuaternaria que Contienen Oligómeros Insolubles en Agua Oligómeros y Resinas Solubles en Agua.

La figura 2 ilustra las soluciones curables con energía de fase simple cuaternarias de esta invención. Esta modalidad es una composición acuosa curable con energía que comprende una composición de fase simple de agua, un oligómero soluble en agua polimerizable por adición de radical libre o alternativamente, un oligómero parcialmente soluble en agua, un oligómero insoluble en agua polimerizable por adición de radical libre, y una sal de resina etilénicamente insaturada soluble en agua.

51

La naturaleza general de esta modalidad se discutió anteriormente, De manera similar, la naturaleza de la sal de resina etilénicamente insaturada soluble en agua, el oligómero soluble en agua y el oligómero insoluble en agua se han discutido anteriormente, y aquellas discusiones aplican a esta modalidad de la invención.

La región de mayor interés en la figura 2 es un volumen de extensión limitada hacia el componente insoluble en agua (D) que se origina de la región de fase simple de cara ABC (idéntica a la figura 1) cerca de la curva de punto de nube (12). Su forma general en la dirección (D) se indica mediante la curva del punto de nube (22) en la cara ABD que rápidamente limita el contenido de agua a menos del 25% en peso o líquido total en la región de fase simple a la izquierda del plano A'B'C' (hacia mayor (D)). Así la presente invención está limitada a la región unida entre el plano A'B'C' a la izquierda y el plano ABC a la derecha, por el 25% en peso del plano de agua sobre el fondo de la superficie compleja que es la superficie del punto de sombra de nube que aproximadamente sigue los planos (a, a', a'', a''') y (b, b', b'', b''') sumada sobre el espacio tetraédrico completo. Alternativamente, la proporción de la región de fase simple cuaternaria es

52

controlada por la cantidad total del componente de material hidrófobo (D) que incluye aquella porción que viene del componente parcialmente soluble del agua (B) y cualquier recubrimiento y curación aditiva (vide infra) que una estructura y cantidad de resina (C) pueda compatibilizar con agua sustancial.

La adición de (D) a un punto rico en agua (23) hace transición des de una solución de fase simple a una composición que va a estar más probablemente en una microemulsión de aceite en agua (o/w) cerca al plano (a, a', a'', a''') en la cual la fase continua es acuosa con dominios dispersados microscópicamente pequeños de (D), más pequeños que el diámetro de la longitud de onda de la luz visible. Similarmente, la adición de (D) a un punto rico en aceite b' cerca de las transiciones del eje AB de una solución de fase simple a una composición que más probablemente va a ser una microemulsión de agua en aceite (w/o) cerca del plano (b, b', b'', b''') en la cual la fase continua es principalmente el oligómero B con dominios dispersados microscópicamente pequeños de (D) dispersados dentro.

Al ajustar el balance entre el número y la naturaleza de los grupos éster hidrófobos (para compatibilizar la resina con el oligómero insoluble en agua) y la proporción y naturaleza de la neutralización de los grupos ácidos (para compatibilizar la resina con el agua y los oligómeros solubles en agua), el volumen de fase simple dentro de la figura 2 se puede incrementar. Cuando es exitoso, existen composiciones cuaternarias de fase simple en tales proporciones que ellas contengan más del 25% de peso en agua y más del 5% en peso (D) que sean particularmente útiles en la cura directa de tintas y recubrimientos basados en estas composiciones como vehículos sin secado previo.

Fotoiniciador De Radical Libre

Cualquiera de las composiciones acuosas previamente descritas, curables con energía, de fase simple de esta invención pueden contener un fotoiniciador. A menos que la composición se formule específicamente para uso curado con as de electrones, la composición curable con energía típicamente contendrá un fotoiniciador de polimerización de adición que genera radicales libres luego de exposición a radiación actínica, tal como luz

ultravioleta. Tal fotoiniciador tiene uno o más compuestos que directamente suministra radicales libres cuando se activa mediante radiación actínica. El fotoiniciador también puede contener un sensibilizador que extiende la respuesta espectral hacia las regiones de ultravioleta cercano, visible o espectral infrarrojo cercano. En sistemas de curación iniciados por radicales libres, la irradiación típica de un fotoiniciador produce radicales libres que inician la polimerización y/o la reticulación. Típicamente, solo pequeñas cantidades de fotoiniciador se requieren para iniciar efectivamente una polimerización, por ejemplo, desde aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 5% en peso con base en el peso total de la solución polimerizable (curable). Típicamente, el fotoiniciador es fácilmente soluble en al menos uno de los componentes principales de la solución curable con energía; y es preferible al menos parcialmente soluble en agua. Aun más preferiblemente, el sistema de curación de radical libre comprende un fotoiniciador que es sustancialmente soluble en uno o más de los componentes principales de la solución de fase simple de la presente invención. Una amplia variedad de fotoiniciadores se puede utilizar en la composición acuosa de esta invención. Los fotoiniciadores útiles de

este tipo son, por ejemplo, descritos en una revisión de B.M. Monroe y G.C. Weed titulada "Photoinitiators for Free-Radical-Initiated Photoimaging Systems" Chem. Rev. 1993, 93,435-448, que se incorpora aquí como referencia. Los fotoiniciadores preferidos adecuados para uso solo o en combinación con otros fotoiniciadores, son Irgacure 1173, Irgacure 500, Irgacure 184, Irgacure 2959 (El Irgacure es una marca registrada y un producto comercialmente disponible de Ciba Specialty Additives, Tarrytown, NY), Esacure KIP 150, Esacure KIP EM y Esacure KIP DP 250 (El Esacure es una marca registrada y un producto comercialmente disponible de Lamberti, Gallarate, Italia).

Tintas Curables con Energía Preparables de Soluciones Acuosa de Fase Simple

Como se utiliza aquí, el término "tinta" o "tinta de impresión" tiene el significado convencional, es decir un compuesto de líquido coloreado de un colorante (que es típicamente un pigmento), disperso en un vehículo líquido, en particular, la tinta curable con energía de la presente invención comprende:

Un pigmento y un vehículo líquido curable con energía que son las composiciones acuosas de fase simple curables con energía de esta invención que han sido completamente descritas anteriormente. En particular, el vehículo líquido curable con energía es una solución acuosa de fase simple de agua, oligómero y una resina soluble en agua etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales ácidos o básicos neutralizados. Como se discutió anteriormente, el oligómero puede ser un oligómero parcialmente soluble en agua, un oligómero soluble en agua, o combinaciones de éstos. Un vehículo líquido curable con energía alternativa adicional, comprende una solución acuosa curable con energía de fase simple de agua y una sal de resina etilénicamente insaturada soluble en agua, que tiene grupos funcionales ácidos y básicos neutralizados, como se discutió anteriormente.

COLORANTES

Las tintas curables con energía de esta invención contienen uno o más colorantes en la forma de un tinte o pigmento dispersado allí. Los pigmentos adecuados para uso con la presente invención incluyen pigmentos

orgánicos o inorgánicos convencionales. Los pigmentos representativos pueden, por ejemplo, ser seleccionados del grupo de Pigmento Amarillo 1 Pigmento Amarillo 3, Pigmento Amarillo 12, Pigmento Amarillo 13, Pigmento Amarillo 14, Pigmento Amarillo 17, Pigmento Amarillo 63, Pigmento Amarillo 65, Pigmento Amarillo 73, Pigmento Amarillo 74, Pigmento Amarillo 75, Pigmento Amarillo 83, Pigmento Amarillo 97, Pigmento Amarillo 98, Pigmento Amarillo 106, Pigmento Amarillo 111, Pigmento Amarillo 114, Pigmento Amarillo 121, Pigmento Amarillo 126, Pigmento Amarillo 127, Pigmento Amarillo 136, Pigmento Amarillo 138, Pigmento Amarillo 139, Pigmento Amarillo 174, Pigmento Amarillo 176, Pigmento Amarillo 188, Pigmento Naranja 194, Pigmento Naranja 5, Pigmento Naranja 13, Pigmento Naranja 16, Pigmento Naranja 34, Pigmento Naranja 36, Pigmento Naranja 61, Pigmento Naranja 62, Pigmento Naranja 64, Pigmento Rojo 2, Pigmento Rojo 9, Pigmento Rojo 14, Pigmento Rojo 17, Pigmento Rojo 22, Pigmento Rojo 23, Pigmento Rojo 37, Pigmento Rojo 38, Pigmento Rojo 41, Pigmento Rojo 42, Pigmento Rojo 48:2, Pigmento Rojo 53:1, Pigmento Rojo 57:1, Pigmento Rojo 81:1, Pigmento Rojo 112, Pigmento Rojo 122, Pigmento Rojo 170, Pigmento Rojo 184, Pigmento Rojo 210, Pigmento Rojo 238, Pigmento Rojo 266, Pigmento

Azul 15, Pigmento Azul 15:1, Pigmento Azul 15:2, Pigmento Azul 15:3, Pigmento Azul 15:4, Pigmento Azul 61, Pigmento Verde 7, Pigmento Verde 36, Pigmento Violeta 1, Pigmento Violeta 19, Pigmento Violeta 23, Pigmento Negro 7. las composiciones de pigmentos que son una mezcla de pigmento convencional y pigmento poli (óxido de alquileño) injertados son también adecuadas para uso con las tintas curables con la energía de esta invención y son descritas en las patentes U.S: 4,946,508; 4,946,509; 5,024,698; 5,024,894 y 5,062,894 cada una de las cuales se incorpora aquí como referencia.

Ayuvantes

Las composiciones curables con energía y las tintas de esta invención pueden contener los ayuvantes usuales para ajustar el flujo, la tensión superficial y el brillo del recubrimiento curado o de la tinta impresa. Tales ayuvantes contenidos en tintas o recubrimientos típicamente son agentes de superficie activa, una cera o una combinación de estos. Estos ayuvantes pueden funcionar como agentes de nivelación, agentes humectantes, dispersantes, desespumantes o desaireadores. Los ayuvantes adicionales pueden ser agregados para

A
59

suministrar una función específica tal como deslizamiento de superficie. Los adyuvantes preferidos incluyen tensoactivos de fluorocarbono tales como FC-4430 (Producto comercialmente disponible de la compañía 3M, St Paul, MN); siliconas tales como DC57 (producto comercialmente disponible de Dow Chemical Corporation, Midland, MI), Byk 024, Byk 023, Byk 373, Byk 381, Byk 3500, Byk 3510, Byk 3530, Byk 361, Byk 363 (productos comercialmente disponibles de Byk CEIME, Wesel, Germany) Foamex N, Foamex 8030, Foamex 810, Airex 900, Tegorad 2100, Tegorad 2200N, Tegorad 2250N, Tegorad 2500, Tegorad 2600 (Fomex, Airex y Tegorad son marcas registradas y son productos comercialmente disponibles de Tego Chemie, Essen, Alemania), Addid 700, Addid 810, Addid 840, Addid 300, Addid 310, Addid 320 (Addid es una marca comercialmente disponible de Wacker Silicones Corp. Adrian, MI); los tensoactivos de polímero orgánico como, Solspers 24000, Solspers 32000, Solspers 41090, Solspers 20000, Solspers 27000, (Solpers es una marca registrada y comercialmente disponible de United Color Technology, Inc. Newton, PA.) Disperbik 168, Disperbik 184, Disperbik 190, Disperbik 192 (Disperbik es una marca comercialmente disponible de Byk CEIME, Wesel, Alemania.) Wet 500, Wet 505, Airex 920, Airex 910, Dispers 610, Dispers 740,

18
60

Dispers 750 y Dispers 760 (Dispers, Wet y Airex son marcas registradas y comercialmente disponibles de Tego Chemie, Essen, Alemania). Sulfanol 105E, Sulfanol 420, Dynol 604 (Sulfanol y Dynol son marcas registradas y son comercialmente disponibles de Air Products and Chemicals Inc, Allentown, PA,); ceras de polietileno, ceras de poliamida; ceras de politetrafluoroetileno; y similares.

Preparación de Película Curada con Energía

Una modalidad de esta invención es un método para formar una película y/o una imagen de tinta impresa. Así las composiciones curables con energía de esta invención se pueden aplicar a una variedad de sustratos y curadas mediante una variedad de métodos para aplicaciones que incluyen recubrimientos protectores, decorativos y aislantes; compuestos envasados, sellantes; adhesivos; fotorresistentes; recubrimiento de textiles; y laminados sobre una variedad de sustratos, por ejemplo, metal, caucho, plástico, madera, partes moldeadas, películas, papel, cubiertas de vidrio, concreto, y cerámica. Las composiciones curables con energía de esta invención son particularmente útiles en la elaboración de recubrimientos y tintas de impresión para uso en una

variedad de aplicaciones de artes gráficas y procesos de impresión. Ventajosamente, las composiciones de fase simple de esta invención curan sin la remoción previa de agua. Más aún, las composiciones de fase simple curables con energía derivadas de estas, son particularmente útiles en aplicaciones de impresión de trampa en húmedo como se describió en la solicitud de patente co-pendiente USSN 10/079,781 que se presentó con la oficina de marcas y patentes de los Estados Unidos en febrero 19, 2002, y que se incorpora aquí como referencia.

La modalidad de esta invención dirigida a un método para formar una tinta resistente al agua curada o un recubrimiento sobre un sustrato comprende aplicar a un sustrato las composiciones acuosas de fase simple curables con energía de la invención para formar una capa y subsecuentemente someter el sustrato recubierto a una fuente de radiación actínica. Sin embargo, si el método es específicamente dirigido para formar una tinta resistente al agua, el método adicionalmente requiere agregar un colorante a la composición acuosa. La composición acuosa curable con energía puede ser cualquiera de las composiciones acuosas curables con energía de esta invención. Así, la composición puede

42

comprender una solución de fase simple de agua. UN oligómero etilénicamente insaturado y una resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales ácidos y básicos neutralizados. El oligómero empleado puede ser un oligómero parcial o completamente soluble en agua y puede ser una combinación de oligómeros parcialmente solubles en agua, completamente solubles en agua o insolubles en agua. Alternativamente, la composición puede comprender una solución de fase simple de agua y una resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales ácidos y básicos neutralizados. Como se describió previamente la composición acuosa curable con energía puede adicionalmente requerir agregar un fotoiniciador, un adyuvante o una combinación de estos.

La composición acuosa se puede aplicar a la superficie de sustrato como un recubrimiento en una capa uniforme utilizando cualquier técnica de recubrimiento convencional. Por lo tanto, las composiciones de la presente invención se pueden aplicar a un recubrimiento de giro, recubrimiento de barra, recubrimiento de rodillo, recubrimiento de cortina, o mediante brocha o roseado, etc. Alternativamente, la composición acuosa se

puede aplicar con imagen amplia a una superficie de sustrato, por ejemplo como una tinta de impresión, utilizando cualquier técnica de impresión industrial convencional que incluye la flexográfica, el grabado, el Screen, litográfico, e impresión con chorro de tinta.

La cura iniciada con radiación actínica se hace más efectivamente con el agua de la fórmula en el lugar. El agua como solvente baja la viscosidad permitiendo a los sitios reactivos de polimerización para difundir en el sistema y propagar efectivamente para generar cadenas más largas. El punto de viscosidad en el que la reacción efectiva cesa se conoce como punto de vitrificación. En la presencia de agua sobre un nivel crítico, una funcionalidad residual baja permanece después de iniciación de la polimerización, en la medida en que la vitrificación se retrasa por el decrecimiento de la viscosidad. El agua también decrece el nivel de oxígeno disuelto en el recubrimiento. Este hecho conduce a un curado más rápido.

Desde el momento en que el recubrimiento o tinta de la presente invención se aplica, el agua comienza a evaporarse. Lámparas de rayos UV y de electrones bajo

el

flujo de nitrógeno suministran calor al flujo de gas que acelera la remoción de agua. Dependiendo de las características de la unidad de curado particular que opera como un secador, existe un nivel máximo de agua que será removido por unidad de tiempo en la zona de curado. Sin implicar un límite, es evidente de la anterior discusión que una cierta fracción de agua debe permanecer en el recubrimiento en el punto de salida de la unidad de curado. En la mayoría de los casos, sin embargo, menos agua que el máximo medido puede ser recubierta sin incrementar la insaturación acrílica residual, es decir, el índice de secado se retarda en la medida en que el límite crítico se aproxima. En nuestra experiencia, el límite inferior práctico es $1/3$ de la cantidad estimada del máximo de capacidad de secado. Las características de tener agua en el lugar en el punto de curado, los líquidos de la presente invención en más del 25% de peso en agua en la fase líquida de curado a tal conversión completa que no puede ser detectada insaturación de acrilato por las técnicas de reflexión infrarrojas usuales utilizadas en la industria.

Sustrato

El sustrato y su superficie pueden ser compuestos de materia de sustrato típico tal como plásticos, metales, compuestos, papeles, etc.; y la película de curado por energía o capa sobre el sustrato puede ser utilizado en una variedad de aplicaciones. El sustrato puede ser la acción de impresión típicamente usada para publicaciones o puede ser un material de empaque en la forma de una hoja, un contenedor tal como una botella o lata o similares. En la mayoría de los casos, el materia de empaque es un poliolefina tal como un polietileno o un polipropileno, un poliéster tal como tereftalato de polietileno, o un metal tal como un papel de aluminio, un poliéster metalizado, o un contenedor de metal. Una vez la composición curable por energía de fase sencilla acuosa, se aplica al material de empaque este puede ser utilizado para contener cualquier clase de líquido o material sólido tales como elementos, bebidas, cosméticos, material biológico o especímenes, farmacéuticos, etc.

Las composiciones acuosas curables con energía de fase simple de esta invención será ahora ilustradas por los



siguientes ejemplos, sin embargo, la especificación no se pretende que sea limitada por estos.

Ejemplo 1

Para hacer el ejemplo 1a, una sal de resina soluble en agua etilénicamente insaturada (53,8 g concentrado de resina que contiene 39% en peso de sólidos de resina en agua y neutralizado con amonio a un pH de 6,5 (2,7 g 12N), como se describió en la solicitud de Patente Internacional PCT WO 99/19369) se agregó a un oligómero acrilato-funcional parcialmente soluble en agua etilénicamente insaturado (11,0 g, Laromer 8765, Laromer es una marca registrada y un producto disponible comercialmente de BASF Corporation, Mount Olive, NJ) y agua (32,5 g). Utilizando el mismo procedimiento como se da para 1a, los ejemplos 1b, 1c, 1d, 1e, y 1f como (cantidades reportadas en la tabla 1) fueron ensamblados como composiciones homogéneas de fase simple. La viscosidad del recubrimiento fue mediada utilizando un reómetro en 10 s-1 y 25 grados C (AR 1000- N., disponible de TA Instruments, New Castle, DE) que tiene un cono de 4 cm, 2 grados y placa de geometría instalada.

67

Tabla 1

Ejemplo de recubrimiento	Total de agua pph	Concentrado de resina pph	Oligómero pph LR8765	Viscosidad Pas 25C, 10s-1
1a	68,0	53,8	11,0	0,253
1b	58,5	52,6	21,0	0,259
1c	48,0	51,3	32,0	0,303
1d	37,5	50,0	43,0	0,299
1e	30,5	50,0	50,0	0,292
1f	24,4	40,	60,0	0,190

Este ejemplo ilustra el ensamble de composiciones de recubrimiento terciarias, de fase simple, acuosa curables con energía en viscosidades útiles que contienen un oligómero parcialmente soluble en agua, etilénicamente insaturado; 15-21% en peso de una sal de resina de amonio soluble en agua etilénicamente insaturada; y sobre un rango de 30-68% en peso de agua. La solución 1f es un ejemplo comparativo por debajo de 25% de peso en agua.

5

Ejemplo 2

Recubrimientos industriales se prepararon utilizando las composiciones de recubrimiento de fase simple, acuosa, curables con energía descritos en el ejemplo 1a-1f después un agente humedecedor (0,25 g DC-57m, un producto de Dow Corning, Wildwood, MO) y un fotoiniciador (1,0 g) se agregó a una alícuota de 50 g de cada composición. En este ejemplo, los recubrimientos fueron aplicados a un sustrato de polipropileno (Mobil ASW, Exxon-Mobil Corp., Macedon, NY) utilizando un rodillo de alambre a velocidades de rodillo variables de tal forma que coloca un rango de pesos de recubrimiento húmedo sobre la superficie de película. Los recubrimientos fueron curados al pasar bajo una lámpara ultravioleta produciendo una dosis de 175 mJ/cm^2 (dos lámparas de Hg de presión media en 200 W/pulgada cada uno, 200 fpm sobre un procesador UV de industrias RPC, Plainfield, IL en aire) dentro de cinco segundos de aplicación en húmedo. La propiedad física resultante y los datos de desempeño de la película se midieron para cada recubrimiento después de acondicionamiento de la película a 75 F y 48% de humedad relativa durante un día.

El agua y el alcohol o solvente (más específicamente metiletilcetona o MEK) los roces fueron determinados mediante la humectación del sustrato recubierto curado con agua o MEK y emplear la presión ligera del dedo al roce (hacia delante y hacia atrás es un ciclo de roce) recubrir el sustrato en una rotura a través de la superficie del sustrato original se detecta. El número de ciclos de roces requeridos para romper a través fue luego registrado. Se midió el recubrimiento de brillo en un ángulo de 60° utilizando un micro-gloss meter calibrado (tipo DIN Geproft 4501, disponible de BYK Gardner). La resistencia a los rasguños se midió por el método Hoffman utilizando el probador modificado Hoffman Scratch-Hardness (SG-1610-M, disponible de Gardner Laboratory, Bethesda Maryland). El número reportado es la masa que lleva sobre la cutícula del metal que primero rasga a través de la cubierta para exponer la base.

El peso del recubrimiento se determinó gravimétricamente mediante la diferencia en peso entre una pieza de corte de 10 cm X 10 cm del área recubierta y una pieza de corte de tamaño de un área almacenada no recubierta. Cada atributo reportado en la tabla 2 de normaliza a 2,4 g/sqm de peso de recubrimiento seco mediante interpolación de

70

los datos en bruto como una función del recubrimiento de peso.

Tabla 2

Ejemplo	Viscosidad (pa.s)	Brillo (%)	Arañado (g)	Frotación del agua	Frotación de MEK
1a	0,253	83	100	16	12
1b	0,259	83	275	22	14
1c	0,303	86	325	26	16
1d	0,299	89	400	18	18
1e	0,292	85	50	16	16
1f	0,190	80	25	13	10

Este ejemplo muestra un pico fuerte en las propiedades mecánicas en composiciones con 35-50% en peso de agua no anticipado por la literatura. El incremento de la fuerza mecánica de 1a a 1c es muy probablemente el resultado de un incremento en la concentración molar de acrilato, pero la posterior caída hacia el contenido más bajo de agua es un índice específico y el alcance del efecto de curado del solvente. Así nosotros preferimos el agua en un nivel

71

mayor que sea sugerido por ser ventajoso basado en la literatura.

Ejemplo 3

A un oligómero insoluble en agua, etilénicamente insaturado (11 g, Laromer 8945) se agregó un oligómero parcialmente soluble en agua etilénicamente insaturado, acrilato-funcional (47 g, Laromer 8765) y una sal de resina de amonio soluble en agua, etilénicamente insaturada (42 g, el concentrado de resina contiene el 39% en peso de sólidos de resina en agua y neutralizado con amonio a un pH de 6,5, como se describió en la solicitud de Patente Internacional PCT WO 99/19369).

Este ejemplo ilustra un ensamble de una composición de recubrimiento cuaternaria de fase simple, acuosa, curable con energía que contiene un oligómero insoluble en agua, etilénicamente insaturado; un oligómero parcialmente soluble en agua etilénicamente insaturado; con solo 16,4% en peso de una sal de resina de amonio soluble en agua, etilénicamente insaturada; y 26% en peso de agua.

2
72**Ejemplo 4**

La sal de resina acuosa descrita en la solicitud de patente U.S. co-pendiente USSN _____ (58,9 g el concentrado de resina contiene 41,5% en peso de sólidos de resina en agua, neutralizados por amina (Sun 924-1069, de Sun Chemical Corporation, Fort Lee, NJ) a un pH de 6,5) se agregó un oligómero parcialmente soluble en agua, etilénicamente insaturado (42,0 g, Laromer 8765).

Este ejemplo ilustra el ensamble de una composición de recubrimiento terciaria, de fase simple, acuosa, curable con energía que contiene 24% en peso de una sal de resina de amina parcialmente soluble en agua, etilénicamente insaturada; un oligómero parcialmente soluble en agua, etilénicamente insaturado, y 34% en peso de agua.

Ejemplo 5

La sal de resina acuosa descrita en la Solicitud de Patente U.S. co-pendiente USSN _____ (58,0 g, el concentrado de resina contiene 41,5% en peso de sólidos de resina en agua, aminas neutralizadas (sun 924-1069, de Sun Chemical Corporation, Fort Lee, NJ a un pH de 6,5) se

agregó a un oligómero parcialmente soluble en agua, etilénicamente insaturado (42,0 g, Laromer 8765). A esta mezcla se agregó un fotoiniciador (3,0 g, Igracure 2959, Igracure es una marca comercial y un producto comercialmente disponible de Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY). La mezcla fue luego agitada hasta que se disolvió el fotoiniciador.

Este ejemplo ilustra el ensamble de una composición de recubrimiento terciaria, de fase simple, acuosa, curable por energía que contiene 24% en peso de sal de resina de amina parcialmente soluble en agua etilénicamente insaturada, oligómero parcialmente soluble en agua, etilénicamente insaturado, 31% en peso de agua y un fotoiniciador.

Ejemplo 6

A una sal de resina soluble en agua, etilénicamente insaturada (51,3 g, un concentrado de resina que contiene 39% en peso de sólidos de resina en agua y neutralizados con amonio a un pH de 6,5 y descrito en la solicitud de Patente Internacional PCT WO 99/19369) se agregó a un oligómero parcialmente soluble en agua, acrilato-

74

funcional (32.0 g Laromer 8765), y agua (16,7 g). A esta mezcla se agregó un fotoiniciador (3,0 g Igracure 2959), y la mezcla se agitó hasta que se disolvió el fotoiniciador.

Este ejemplo ilustra el ensamble de una composición de recubrimiento terciaria, de fase simple, acuosa, curable con energía que contiene 19,5% en peso de una sal de resina de amonio soluble en agua, etilénicamente insaturada, un oligómero parcialmente soluble en agua, etilénicamente insaturado, 47% en peso de agua y un fotoiniciador.

Ejemplo 7

A la sal de resina acuosa descrita en la Solicitud de Patente Internacional PCT WO 99/19369 (85,1 g, un concentrado de resina que contiene 39% en peso de sólidos de resina en agua y neutralizado con amonio a un pH de 6,5) se agregó agua (41,9 g).

Este ejemplo ilustra el ensamble de una composición de recubrimiento binaria de fase sencilla, acuosa, curable

15
75

con energía que contiene una resina etilénicamente insaturada y 74% en peso de agua.

Ejemplo 8

A la sal de resina acuosa, descrita en la solicitud de Patente Internacional PCT WO 99/19369 (85,1 g, un concentrado de resina que contiene 39% en peso de sólidos de resina en agua y neutralizado con amonio a un pH de 6,5) se agregó agua (41,9 g) a esta mezcla se agregó un fotoiniciador (3,0 g Igracure 2959) la mezcla se agitó hasta que el fotoiniciador se disolvió.

Este ejemplo ilustra el ensamble de una composición de recubrimiento binaria, de fase simple, acuosa, curable con energía que contiene una resina soluble en agua, etilénicamente insaturada, 72% en peso de agua, y un fotoiniciador.

Ejemplo 9

Los recubrimientos industriales se prepararon utilizando las composiciones de recubrimiento de fase simple, acuosa, curable con energía, descrita en los ejemplos 1 a

76

8 después de una agente humedecedor (0,5 g DC-57, un producto de Dow Corning Wildwood, MO) se agregó a cada composición de recubrimiento. Es este ejemplo, los recubrimientos fueron aplicados al sustrato utilizando un rodillo de alambre luego curados en la superficie del sustrato utilizando ya sea un rayo de electrones con dosis 3Mrad en 175 kV (AEB lab 105 de Advanced Electron Beam , Inc., Wilmington, MA bajo nitrógeno a menos de 100 ppm de oxígeno), o una lámpara ultravioleta con dosis de 175 mJ/cm² (dos lámparas de Hg de presión media en 200 W/pulgada cada uno, 200 fpm sobre un procesador UV de RPC Industries, Planifield, IL en aire). La propiedad física resultante y los datos de desempeño de la película se midieron para cada recubrimiento después de acondicionar la película a 75 F y 48% de humedad relativa durante un día.

La adhesión de recubrimiento se midió al tomar una longitud conveniente de cinta de 600 o 610 (disponible de 3M Co., St Paul, MN) y laminar la cinta a la superficie de curado bajo presión del dedo luego levantando la cinta de la superficie en un movimiento rápido. Un recubrimiento fue clasificado "pasa" cuando el recubrimiento es mantenido completamente intacto y

adherido al sustrato Una cubierta fue clasificada en "falla" cuando el daño a la cubierta o cualquier remoción a ocurrido.

Para comparación del impacto del método de presecado sobre las propiedades de recubrimiento los ejemplos 1c, 3, 4, 5, y 6 fueron primero aplicados y curados en menos de 15 segundos de aplicación (sin presecado) y luego aplicados, secados al aire durante una hora a 40° C, y curados bajo configuración de potencia idéntica (después de presecado). Los resultados de los ensayos de desempeño de cada recubrimiento se describen en la tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	Sistema	Método de curado	Sustrato	Método de presecado	Viscosidad (pa.s.)	Fricción de agua	Fricción MEK	Brillo 60 DEG	Cinta de Adhesión 610	Cinta de adhesión 600
10	Terciario	EB	Recubrimiento PP ¹	No	0,31	30	19	91	Pasa	Pasa
3	Cuaternario	EB	Cartulina ²	No	0,32	36	18	83	Pasa	Falla
4	Terciario	EB	Papel ³	No	0,46	60	29	85	Pasa	Pasa
5	Terciario	UV	Papel ⁴	No	0,44	61	26	88	Pasa	Pasa
6	Terciario	UV	Recubrimiento pp ⁵	No	0,34	20	21	83	Pasa	Falla
7	Binario	EB	Recubrimiento pp ⁵	No	0,21	40	6	80	Pasa	Falla
8	Binario	UV	Recubrimiento pp ⁵	NO	0,21	38	6	78	Pasa	Falla
1c	Terciario	EB	Recubrimiento pp ¹	Si	0,31	9	2	86	Falla	Falla
3	Cuaternario	EB	Cartulina ²	Si	0,32	18	9	80	Falla	Falla
4	Terciario	EB	Papel ³	Si	0,46	27	17	77	Falla	Falla
5	Terciario	UV	Papel ⁴	Si	0,44	21	14	88	Pasa	Falla
6	Terciario	UV	Recubrimiento PP ⁵	Si	0,34	8	8	83	Pasa	Falla

78

- ¹ Saran recubierto con polipropileno, Mobil ASW disponible de Exxon-Mobil Corp., Macedon NY
- ² Cartulina no recubierta, Forma de Leneta N2A- opacity, disponible de Leneta Co. Mahwah NJ
- ³ Papel recubierto con arcilla No.50 SAPPPI, disponible de Sappi Fine paper N.A. SD Warren Co. Boston MA
- ⁴ Papel recubierto con arcilla No 23, Starthmore, disponible de Srtathmore Papers, East Grnaby, CT
- ⁵ Saran recubierto con polipropileno, Mobil ASW impreso con Sun Up Lam, disponible de Sun Chemical Corporation, Fort Lee, NJ

Este ejemplo además muestra el mejoramiento en las propiedades relacionadas con el curado cuando permanece agua en el recubrimiento en le punto de curado. Las mediciones Graviméticas indican que esta agua retenida es típicamente el 15% en peso del recubrimiento seco (aproximadamente 1/3 del agua recubierta en el ejemplo 1c) en la salida del fotorreactor en el ejemplo sin presecado. El secado en esa instancia se acompaña como un resultado indirecto del calor de las lámparas UV y/o mediante el gas inerte de nitrógeno en el caso del rayo de electrón de curado. En el ejemplo de presecado de 1c, menos del 1% del agua recubierta se detectó. Claramente, el secado antes curado como se enseñó en la técnica anterior es inferior en estos ejemplos.

El ejemplo 9 también demuestra el alta resistencia del agua suministrada por la orientación de las funciones éster hidrofóbicas aunque la mayoría de los componentes del recubrimiento son solubles al agua. Esto se alcanza igualmente bien con luz ultravioleta o con rayos de electrones y sobre plástico, papel o cartulina. Los recubrimientos sobre papel generalmente son más resistentes al agua que aquellos sobre plásticos en la medida en que el agua ha permeado el forro. El postcalentamiento o simplemente el almacenamiento prolongado a condiciones ambiente además incrementa la resistencia del agua de los recubrimientos sobre plástico. Pero es importante anotar que ninguno de los ejemplos en la tabla 2 bloquea una prueba de alta humedad, y hemos enrollado en forma rutinaria largas tiras de estos recubrimientos sobre plástico sin bloqueo.

Ejemplo 10.

A un pigmento (26,0 g, Clariant GDR pigmento amarillo 11-1025, Clariant es una marca registrada de Clariant Corporation, Coventry, Rhode Island) se agregó una sal de resina soluble en agua, etilénicamente insaturada, preparada como se describió en la solicitud de patente

~~87~~
80

U.S. co-pendiente USSN _____ (22,0 g, el concentrado de resina que contiene 41,5% en peso de sólidos de resina en agua, neutralizados con la amina (sun 924-1069, de Sun Chemical Corporation, Fort Lee, NJ) a un pH de 6,5), un hiperdispersante polimérico (12,5 g, Solsperse 41090, Solsperse es una marca registrada y un producto disponible comercialmente de Aecia Corporation, Blachly, Manchester, Inglaterra), y amonio (1,0 g, 30% $\text{NH}_4 \text{ OH}$). Luego, un desespumante de silicona se agregó 0,5 g, BYK 019, BYK es una marca registrada y un producto disponible comercialmente de BYK CEIME GMBH, Wesel, Alemania) junto con oligómeros de acrilatos funcionales parcialmente solubles en agua (18,0 gm, Laromer 8765 y 4,0 gm, Sartomer SR 344) y agua (16,0 g). La composición resultante se dispersó durante una hora con un mezclador de cuchilla Cowles, operando a 2000 rpm, luego transferidas y dispersadas en un molino medio Eiger "Mini" MK II, que opera a 5000 revoluciones por minuto hasta que se alcanzó una fuerza de color completa (Eiger es una marca registrada y un producto disponible comercialmente de Eiger Machinery Corporation, Mundelein, IL).

Este ejemplo ilustra el ensamble de un concentrado de tinta de impresión (pigmento de dispersión o base) adecuado para dejar abajo o mezclar en (es decir fabricación) un producto de tinta de impresión que comprende un pigmento dispersado en una composición curable con energía terciaria de fase simple acuosa que contiene 12,7% en peso de una sal de resina soluble en agua, etilénicamente insaturada, un oligómero parcialmente soluble en agua, y 51% en peso de agua en el vehículo.

Ejemplo 11

Al concentrado de tinta de impresión preparado en el ejemplo 10 (49,0 g) se agregó un oligómero parcialmente soluble en agua, acrilato-funcional (44,0 g, Laromer 8765), un aditivo de flujo de silicona (1,0 g DC 57), y agua (6,0 g). La tinta de impresión resultante se agitó con uniformidad con un mezclador de cuchilla Cowles, que opera a 1000 rpm, durante 30 minutos.

Este ejemplo ilustra el ensamble de una tinta de impresión terciaria, de fase simple, acuosa adecuada para impresión flexográfica que comprende de concentrado de

82

tinta preparado en el ejemplo 10, un oligómero parcialmente soluble en agua y 28% en peso de agua en el vehículo.

Ejemplo 12

La tinta de impresión preparada en el ejemplo 11, que tiene una viscosidad de 0,625 Pas en un índice de corte de $100s^{-1}$, fue impreso en un sustrato de polietileno pretratado, de baja densidad con una prensa de impresión Chesnut Flexographic/gravure equipada con 600 líneas/pulgada anilox y una cámara doctor-bladed incluida (Chesnut es una marca registrada y un producto comercialmente disponible de W.R. Chesnut Engineering Inc, Fairfield, NJ). La placa de impresión utilizada fue placa flexográfica de fotopolímero de DuPont Chirle (Chirle es una marca registrada y un producto disponible comercialmente de DuPont Company, Wilmington, DE). Una velocidad de prensa de impresión de 150 pies por minuto (fpm) se utilizó. El producto impreso se curó con una unidad de curado de rayo de electrón ESI (referencia No. EC300-45-1050) que opera en un índice de dosis de 2,5 Mrads y 125kV y un nivel de oxígeno de 200 ppm (ESI es una marca registrada de Energy Sciences, Inc, Wilmington,

83

MA). El producto impreso contenía una película de tinta brillante libre de olor que tenía una densidad de impresión de 0,97 con una resistencia de fricción de alcohol de 24 fricciones de alcohol. La película de tinta tiene 100 por ciento de adición de cinta con cinta Scotch 600 (Scotch 600 es una marca registrada y un producto disponible comercialmente de 3M Company, St. Paul. MN).

Ejemplo 13

La tinta de impresión preparada en el ejemplo 12 se agregó a un fotoiniciador (4.0 g, Igracure 500).

Este ejemplo ilustra el ensamble de una tinta de impresión terciaria de fase simple, acuosa adecuada para impresión flexográfica que comprende de concentrado de tinta preparado en el ejemplo 10, un oligómero parcialmente soluble en agua, un fotoiniciador y 27% en peso de agua en el vehículo

Ejemplo 14

La tinta de impresión preparada en el ejemplo 13 fue impresa sobre un sustrato con una prensa de impresión

34

flexográfica/ fotograbado como se describió en el ejemplo 12, luego curada con un sistema de curado Fusion F600 que opera a 300 Watts/pulgada (Fusión F 600 es una marca registrada y un producto disponible comercialmente de Fusión UV Systems, Inc, Gaithersburg, MD) a 150 fpm. El producto impreso contenía una película de tinta brillante que tiene una densidad de impresión de 0,96 y una resistencia de fricción (MEK) solvente alcohol de 20 fricciones de alcohol. La película de tinta 100 por ciento de adhesión de cinta con cinta Scotch 600.

Ejemplo 15

El concentrado de tinta de impresión preparado en el ejemplo 10 (30,0 g) se agregó a sal de resina soluble en agua, etilénicamente insaturada, preparada como se describió en la solicitud de patente co-pendiente U.S. USSN _____ (10,0 g, el concentrado de resina contiene 41,5% en peso en sólidos de resina en agua, amina neutralizada (sun 924-1069, de Sun Chemical Corporation, Fort Lee, NJ) a un pH de 6,5), un oligómero parcialmente soluble en agua, etilénicamente insaturado (30,0 g, Sartomer SR 344), un agente humedecedor de silicona (1,0 g, DC 57), aun fotoiniciador (4 g, Igracure

6-95
10

2959) y agua (25,0 g). La mezcla se agito con un mezclador de cuchilla Cowles, que opera a 1000 rpm, durante 30 minutos, hasta que el fotoiniciador se disolvió.

Este ejemplo ilustra el ensamble de una tinta de impresión terciaria de fase simple, acuosa, adecuada para impresión de fotograbado comprimida del concentrado de tinta preparado en el ejemplo 10, una sal de resina soluble en agua, etilénicamente insaturada, un oligómero parcialmente soluble en agua etilénicamente insaturado, un foto inhibidor y 44% en peso de agua en el vehículo.

Ejemplo 16.

La tinta de impresión preparada en el ejemplo 15, que tiene una viscosidad de 37,1 mPas en un índice de corte de 20s^{-1} en 25°C se utilizó para imprimir mediante fotograbado directo. La tinta de impresión exhibió un comportamiento de flujo Newtoniano sobre un amplio rango de índices de corte, es decir 20s^{-1} a 200s^{-1} indica su adecuabilidad para transferir de celdas de fotograbado de volumen pequeño de un cilindro de fotograbado directamente a un sustrato. La tinta de impresión fue

86
86

impresa sobre un sustrato pretratado, de baja densidad de polietileno que utiliza un probador manual equipado con 150 líneas por pulgada del cilindro de fotograbado. El producto impreso fue curado con una lámpara de mercurio de presión media suministrando una dosis de 180 mJ/cm² en el procesador UV del laboratorio de Industrias RPC. El producto impreso demostró una película de tinta brillante que tiene una densidad de impresión de 1,38 y 100 por ciento de adhesión de cinta con cinta Scotch 600.

Ejemplo 17

Al concentrado de cinta de impresión preparado en el ejemplo 10 (10,0 g) se agregó una sal de resina soluble en agua, etilénicamente insaturada (10,0 g, el concentrado de resina contiene 39% en peso de sólidos de resina en agua y neutralizado con amonio a un pH de 6,5, como se describió en la solicitud de Patente Internacional PCT WO 99/19369), un oligómero parcialmente soluble en agua, etilénicamente insaturada (30,0 g, Sartomer SR 344) , un aditivo de silicona (0,5 g, DC-57), un fotoiniciador (4g, Igracure 2959), y agua (45,5 g). La mezcla se agitó con un mezclador de cuchilla Cowles que opera a 1000 rpm durante 30 minutos.

87
87

Este ejemplo ilustra el ensamble de una tinta de impresión terciaria, de fase simple, acuosa adecuada para impresión de chorro de tinta comprimida en el concentrado de tinta preparado en el ejemplo 9, una sal de resina soluble en agua, etilénicamente insaturada (neutralizada con amonio), un oligómero parcialmente soluble en agua, etilénicamente insaturado, un fotoiniciador y 60% en peso de agua en el vehículo.

Ejemplo 18

La tinta de impresión preparada en el ejemplo 17 que tiene una viscosidad de 17,1 mPas en un índice de corte de 100s^{-1} a 25°C se utilizó para impresión. La tinta de impresión exhibió un comportamiento de flujo Newtoniano sobre un amplio rango de índices de corte, Es decir 1s^{-1} a 1000s^{-1} que indicó su adecuabilidad para chorreado a través de pequeñas boquillas de una cabeza de inyección de tinta piezo eléctrica industrial tal como la suministrada por Spectra inc. De Hanover, Nh o Xaar. Plc de Cambridge, UK. La tinta de impresión se aplicó a un sustrato pretratado, de polietileno de baja densidad (LDPE) con un aplicador de barra de 12 micrones cuadrados

88
88

para simular una película chorreada y curada con unidad de curado de rayo de electrón AEB Lab 105 en una dosis de 3,0 mRads y un nivel de oxígeno de 200 ppm a 100 kV y 75 metros. El producto impreso contenía una película de tinta brillante que tenía una densidad de impresión de 1,98 y 100 por ciento de adhesión de cinta con cinta Scotch 600.

Ejemplo 19

A un pigmento (5,0 g, Sunfast Blue 15:3 249-1275, Sunfastes una marca registrada de Sun Chemical Corporation, Fort Lee, NJ) se agregó a una sal de resina soluble en agua, etilénicamente insaturada, con amonio de un pH de 6,5 (13,5 g, descrito en la solicitud de Patente Internacional PCT WO 99/19369), agua (77,5 g) y un fotoiniciador (4,0 g, Igracure 2959). La composición resultante se dispersó durante una hora con un mezclador de cuchilla Cowles, que opera a 2000 rpm, luego se transfiere y se dispersa en un molino medio Eiger "Mini"MKII que opera a 5000 rpm, hasta que se alcanza una fuerza de color total.

84
89

Este ejemplo ilustra el ensamble de una tinta de impresión binaria, de fase simple, acuosa curable con energía, adecuada para impresión de chorro de tinta que contiene un colorante, una sal de resina soluble en agua, etilénicamente insaturada, (neutralizada con amonio), un fotoiniciador, y 90% en peso de agua en el vehículo.

Ejemplo 20

La tinta de impresión preparada en el ejemplo 19, que tiene una viscosidad de 14,2 mPas en un índice de corte de 100s^{-1} a 25°C se utilizó para impresión. La tinta de impresión exhibió un comportamiento de flujo Newtoniano sobre un amplio rango de índices de corte, es decir 1s^{-1} a 1000s^{-1} que indicó su adecuabilidad para chorreado a través de boquillas pequeñas de una cabeza de inyección de tinta piezo eléctrica industrial tal como la suministrada por Spectra, Inc. De Hanover, NH o Xaar plc de Cambridge, UK. La tinta de impresión se aplicó a un sustrato pretratado, de polietileno de baja densidad (LDPE) con un aplicador de barra de 12 micrones cuadrados simular una película inyectada y curada con una lámpara de mercurio de presión media que opera a una dosis de 180mJ/cm^2 con el procesado UV de industrias RPC. El producto

P
90

impreso contenía una película de tinta que tiene una densidad de impresión de 2,26.

Ejemplo 21

A un pigmento (Pigmento amarillo Clariant GDR 11-1025) se agregó una sal de resina soluble en agua, etilénicamente insaturadas, como se describió en la solicitud de Patente U.S. co-pendiente USSN_____ (38 g) y un pigmento dispersante (6,2 g, Solsparse 41090) y talco (2,5 g). Luego, un sílice modificado reológicamente (7,5 g, Cabosil M5, Cabosil es una marca registrada de Cabot Corporation, Billerica MA) y oligómeros parcialmente solubles en agua acrilato-funcionales (27,4 g, Laromer 8765 y 6,0 g Sartromer SR 344) se agregaron. La mezcla se dispersó durante una hora con un mezclador de cuchilla Cowles que opera a 2000 rpm luego se transfirió a y se dispersó con un molino de tres rodillo enfriado con agua hasta que se alcanzó fuerza total en el color.

Este ejemplo ilustra el ensamble de una tinta de impresión terciaria, de fase simple, acuosa, adecuada para impresión "Offset" si agua que está comprendida de un colorante, una sal de resina soluble en agua,

91 *est*

etilénicamente insaturada; oligómeros parcialmente solubles en agua, etilénicamente insaturados; y 48% en peso de agua en el vehículo.

Ejemplo 22

La tinta de impresión preparada en el ejemplo 21 (0,116 oz), que tiene un "tack" de 25 a 1200 rpm como se midió con un modelo Inkometer Thwin-Albert modelo 106 (Thwing-Albert es una marca registrada de Thwing-Albert Instrument Company, Filadelfia, PA) se aplicó a un sustrato de cartulina (Leneta Form N2A, Leneta es una marca registrada de Leneta Company, Mahwah, NJ) y curada con una unidad de curado de rayo de electrón AEB Lab 105 en una dosis de 3,0 mRads y un nivel de oxígeno de 200 ppm a 100kV y 75 metros por minuto. El producto impreso contenía una película de tinta brillante que tiene una densidad de impresión de 1,02.

Ejemplo 23

A una sal de resina etilénicamente insaturada preparada utilizando un oligómero etilénicamente insaturado, amino funcional (10 g, Laromer PO 94F) y un compuesto

etilénicamente insaturado ácido funcional, ácido itacónico, comercialmente disponible de Aldrich Chemical, Milwaukee, WI) se agregó a un oligómero soluble en agua, etilénicamente insaturado (55 g, Laromer 8765) y agua (30 g).

Este ejemplo ilustra el ensamble de una composición de recubrimiento terciaria de fase simple, acuosa, comprendida de 15% en peso de sal de resina etilénicamente insaturada (preparado de una resina básica neutralizada con ácido), un oligómeros soluble en agua, etilénicamente insaturado, y 30% en peso de agua.

Ejemplo 24 (comparativo)

A una resina soluble en agua, etilénicamente insaturada (51,3 g, 924-1049 el concentrado de resina contiene 39% en peso de sólidos de resina en agua y neutralizados con amonio a un pH de 6,5, descritos en la Solicitud de Patente Publicada PCT WO 99/19369) se agregó a un oligómero parcialmente soluble, etilénicamente insaturado (32 g, Laromer 8765) y agua (15,5 g) El pH de esta mezcla se ajustó a 4,5 mediante la adición de HCl concentrado (1,2g), A la mezcla resultante inhomogénea se agregó un

agente humedecedor (0,5 g DC 57). Esta mezcla se agitó con un mezclador Cowles produciendo un líquido pobremente emulsificado que tiene una viscosidad de 100 cP.

Este ejemplo ilustra el ensamble de una composición curable con energía terciaria de dos fases, acuosa que contiene un oligómero parcialmente soluble en agua, una resina solubilizante soluble en agua, etilénicamente insaturada, polimérica que tiene parcialmente grupos ácidos neutralizados y grupos acrilato y 48% en peso de agua, pero un muy bajo pH para permitir la incorporación de la resina en una fase acuosa simple.

Ejemplo 25 (Comparativo)

Una porción de líquido emulsificado resultante preparado del ejemplo 24 fue recubierto (utilizando un rodillo de alambre No. 3) sobre polipropileno recubierto con saran Mobil ASW y curado inmediatamente mediante rayos de electrón en una dosis de 3,0 Mrad y en una atmósfera que contiene 100 ppm de oxígeno.

Ejemplo 26 (Comparativo)

Al resto del líquido emulsificado preparado en el ejemplo 24 se agregó un fotoiniciador (3 g, Igracure 2959) y la mezcla resultante fue además mezclada con un Cowles para formar un líquido emulsificado. Una porción del líquido emulsificado fue cubierto (utilizando una varilla embobinada con alambre No.3) sobre un solvente de tinta de polipropileno cubierto con saran Mobil ASW y curado inmediatamente mediante radiación ultravioleta en una dosis de 175 mJ/mc^2 , bajo una atmósfera de oxígeno.

Ejemplo 27 (Comparativo)

A la composición de recubrimiento preparada en el ejemplo 7 (65 g) se agregó un oligómero parcialmente soluble, etilénicamente insaturado (35 g, Laromer 8765). La composición resultante se mezcló para producir un recubrimiento líquido que fue separado de la fase lentamente.

Este ejemplo ilustra el ensamble de una composición terciaria, de dos fases, acuosa, curable con energía que contiene un oligómero parcialmente soluble en agua, una

95
H8

resina solubilizante soluble en agua, etilénicamente insaturada, polimérica que tiene solo parcialmente grupos ácidos neutralizados y grupos acrilato en un pH de 6,5 y agua en un índice en donde el oligómero no puede ser incorporado dentro de una fase simple de composición.

Ejemplo 28 (Comparativo)

Una porción de líquido mezclado preparado en el ejemplo 27 fue recubierto (utilizando una varilla embobinada con alambre No.3) en una tarjeta almacenada no cubierta (Leneta Form N2A-Opacity, fabricada por Leneta Company, 15 Whitney Rd., Mahwah, NJ) y curada inmediatamente mediante rayos de electrón en una dosis de 3,0 Mrad bajo una atmósfera que contiene 100 ppm de oxígeno.

Ejemplo 29 (Comparativo)

La mezcla de recubrimiento resultante se mezcló para formar una dispersión uniforme. El líquido fue luego recubierto (utilizando una varilla embobinada con alambre No.3) sobre una tarjeta almacenada no recubierta (de N2A-Opacity) y curada mediante radiación ultravioleta en una dosis de 175 mJ/cm² bajo una atmósfera de oxígeno.

Ejemplo 30

Los resultados de los ensayos de desempeño de cada recubrimiento comparativo se describen en la tabla 4 junto con las dos muestras inventivas repetidas de las tablas anteriores a las que ellas se comparan directamente.

Tabla 4

Ejemplo	Sistema	Condición de La fase	PH	Método de curado	Sustrato	Viscosidad (pa.s)	Fricción agua	Fricción MEK	Brillo DEG 600	Cinta de adhesión 610	Cinta de adhesión 600
1c	Terciario	Fase simple	6,5	EB	Recubrimiento pp ¹	0,31	30	19	Pasa	Pasa	
24	Terciario	Dos fases	4,5	EB	Recubrimiento pp ¹	0,11	10	2	Falla	Falla	
27	Terciario	Dos fases	6,5	EB	Cartulina ²	0,15	8	7	Pasa	Falla	
6	Terciario	Fase simple	6,5	UV	Recubrimiento pp ¹	0,34	20	21	Pasa	Falla	
26	Terciario	Dos fases	4,5	UV	Recubrimiento pp ¹	0,11	12	3	Falla	Falla	
29	Terciario	Dos fases		UV	Cartulina ²	0,15	7	9	pasa	Falla	

¹ polipropileno recubierto con saran, Mobil ASW , disponible de Exxon-Mobil Corp., Macedon NY

² Cartulina no recubierta, Leneta Form N2A. Opacitu, disponible Leneta Co., Mahwah, Nj

³ Papel recubierto con arcilla, No 50 SAPPI, disponible de Sappi Fine Paper N.A., SD Warren Co, Boston

⁴ Papel recubierto con arcilla, No.23 Strathmore, disponible de Strathmore, Papres, East Granby, CT

⁵ Polipropileno recubierto con saran , Mobil ASW impreso con Sun Op Lam, disponible de Sun Chemical Corporation Fort Lee, NJ.

97

Este ejemplo ilustra que la composición de fase simple es superior a una composición de fase múltiple aún cuando los componentes y métodos de curado son los mismos. El ejemplo 24 difiere del ejemplo 1c (y 26 de 6) por 2 unidades de pH (o concentración de iones de hidrógeno $10^{\text{exp}-4,6}$) que afecta la solubilidad de la resina. Y el ejemplo 27 difiere del ejemplo 1c (y 26 del 6) mediante un pequeño incremento en la proporción del componente más reactivo (oligomérico parcialmente soluble en agua) a un punto justo a la izquierda de la curva del punto de nube en un diagrama no similar a la figura 1. Las dos fases, los ejemplos comparativos muestran, ambos el brillo y resistencia a la fricción mecánica, que ellos son menos coherentes que sus contrapartes de fase simple.

Aquellos expertos en la técnica tienen el beneficio de las enseñanzas de la presente invención como se establece adelante, pueden efectuar numerosas modificaciones a esto. Estas modificaciones son construidas del tal forma que están abarcadas dentro del alcance de la presente invención como lo establecen las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Una composición acuosa curable con energía que comprende:

- (a) agua;
- (b) un oligómero etilénicamente insaturado; y
- (c) una resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales acídicos o básicos neutralizados;

en donde la composición resultante es una composición de fase simple

2. La composición de la reivindicación 1 en donde el oligómero es parcialmente soluble en agua

3. La composición de la reivindicación 1 en donde el oligómero es insoluble en agua

4. La composición de la reivindicación 1 en donde el oligómero es una mezcla de un oligómero

102

parcialmente soluble en agua y un oligómero insoluble en agua.

5. La composición de la reivindicación 2 en donde el oligómero parcialmente soluble en agua se selecciona a partir del grupo que consiste de un oligómero acrilato, un oligómero metacrilato, y combinaciones de estos.
6. La composición de la reivindicación 5 en donde el oligómero acrilato y el oligómero metacrilato respectivamente contienen más de un grupo acrilato y más de un grupo metacrilato.
7. La composición de la reivindicación 5 en donde el oligómero acrilato se selecciona del grupo que consiste de acrilato epoxi, acrilato de polieter, acrilato de poliéster, acrilato de poliuretano, acrilatos poliol, acrilato de melamina, acrilato etoxilado de trimetanolpropano, acrilato etoxilado de di(trimetanolpropano), acrilato etoxila de pentaeritritol, acrilato etoxilado de dipentaeritritol, acrilato etoxilado de neopentaglicol, acrilatos etoxilados de

101

propilenglicol, y diacrilato de polietilenglicol; y el oligómero metacrilato se selecciona a partir del grupo que consiste de: metacrilato epoxi, metacrilato de poliéter, metacrilato de poliéster metacrilato de poliuretano, metacrilato de poliol, metacrilato de melamina, metacrilato etoxilado de trimetanolpropano, metacrilato etoxilado de di(trimetanolpropano), metacrilato etoxilado de pentaeritritol, metacrilato etoxilado de dipentareitritol, metacrilato etoxilado de neopentaglicol, metacrilatos etoxilados de propilenglicol, y dimetacrilato de polietilenglicol.

8. La composición de la reivindicación 7 en donde los oligómeros de acrilato y metacrilato son acrilato epoxi y metacrilato epoxi, respectivamente.
9. Las composiciones de la reivindicaciones 3 y 4 en donde el oligómero insoluble en agua se selecciona a partir del grupo que consiste de metacrilato epoxi, metacrilato de polieter, metacrilato de poliéster, metacrilato de poliuretano, metacrilatos de poliol, metacrilatos de propilenglicol;

102

metacrilatos de alcanediol, metacrilato trimetanolpropano, metacrilatos de glicerolpropoxi, metacrilato de pentaeritritol, metacrilatos de neopentaglicol.

10. La composición de la reivindicación 1 en donde la resina etilénicamente insaturada contiene grupo acrílicos- funcionales, grupos metacrílicos funcionales o una combinación de estos

11. La composición de la reivindicación 1 en donde la resina etilénicamente insaturada contiene grupos funcionales de ácido carboxílico.

12. La composición de la reivindicación 1 en donde la resina etilénicamente insaturada se selecciona a partir del grupo de poliéster, poliuretano, poliacrílico, polivinilo, poliúrea, poliamida, poliol, ácido policarboxílico, copolímero anhídrido de poliestileno-maléico o copolímeros de estos.

13. La composición de la reivindicación 1 en donde la resina soluble en agua etilénicamente insaturada es un copolímero de anhídrido estireno/maléico,

103

parcialmente esterificado con un grupo funcional acrilato hidroxialquilo o metacrilato.

14. La composición de la reivindicación 13 en donde el copolímero de anhídrido de estilen/maléico parcialmente esterificado es adicionalmente esterificado con alcohol.

15. La composición de la reivindicación 11 en donde los grupos funcionales de ácido carboxílico son neutralizados con un agente neutralizante o mezcla de agentes neutralizantes.

16. La composición de la reivindicación 15 en donde el agente neutralizante se selecciona de amonio, aminas, hidróxidos de metal alcali o mezclas de estos.

17. La composición de acuerdo con la reivindicación 11 en donde la resina etilénicamente insaturada tiene un número de ácido mayor de 80 y un peso promedio molecular entre 1.000 y 100.000 daltons.

104

18. La composición de la reivindicación 1 en donde los grupos funcionales contenidos por la resina soluble en agua etilénicamente insaturada son grupos amino básicos neutralizados con un ácido.

19. La composición de la reivindicación 1 que comprende además un fotoiniciador de radical libre.

20. La composición de la reivindicación 1 en donde el agua es mayor de 25% en peso.

21. La composición de la reivindicación 1 en donde la resina etilénicamente insaturada que contiene grupos acídicos o básicos funcionales neutralizados es menor de 60% en peso.

22. La composición de la reivindicación 21 en donde el agua es mayor del 25% en peso.

23. Una composición acuosa curable con energía que comprende:

(a) agua; y

105

(b) una resina etilénicamente insaturada que contiene grupos acídicos o básicos funcionales neutralizados; en donde la composición es una composición de fase simple.

24. La composición de la reivindicación 23 en donde el agua es mayor del 26% en peso.

25. La composición de la reivindicación 23 en donde la resina etilénicamente insaturada contiene grupos acrílicos-funcionales, grupos metacrílicos-funcionales o una combinación de estos.

26. La composición de la reivindicación 23 en donde los grupos funcionales contenidos por la resina son grupos funcionales de ácido carboxílico.

27. La composición de la reivindicación 23 en donde la resina soluble en agua, etilénicamente insaturada es un copolímero anhídrido de estireno/maléico, parcialmente esterificado con un acrilato hidroxialquilo o grupo metacrilato.

106

28. La composición de la reivindicación 27 en donde el copolímero de anhídrido estireno/maléico parcialmente esterificado es adicionalmente esterificado con un alcohol.

29. La composición de la reivindicación 26 en donde los grupos funcionales de ácido carboxílico son neutralizados con un agente neutralizante o una mezcla de agentes neutralizantes.

30. La composición de la reivindicación 29 en donde el agente neutralizante se selecciona de hidróxidos de metal alcali, amonio, aminos o una mezcla de estos.

31. La composición de la reivindicación 28 en donde la resina soluble en agua etilénicamente insaturada tiene un número mayor de 80 y un peso promedio molecular entre 1000 y 100,000 daltons.

32. La composición de la reivindicación 23 en donde los grupos funcionales contenidos por la resina soluble en agua, etilénicamente insaturada son grupos amino básicos neutralizados con un ácido.

102

33. La composición de la reivindicación 23 que comprende además un fotoiniciador de radial libre.

34. Una composición de tinta para impresión, acuosa, curable con energía que comprende:

(i) un colorante; y

(ii) un vehículo curable con energía hecho de una composición de fase simple acuosa de:

(a) agua; (b) un oligómero etilénicamente insaturado; (c) una resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales acídicos o básicos neutralizados.

35. La composición de acuerdo a la reivindicación 34 que comprende adicionalmente un fotoiniciador.

36. La composición de tinta de impresión, acuosa, curable con energía de la reivindicación 34, en donde el agua es mayor del 25% en peso.

37. La composición de tinta de impresión, acuosa, curable con energía de la reivindicación 34, en donde la resina etilénicamente insaturada que contiene

~~108~~
108

grupos acídicos o básicos funcionales neutralizados es menor de 60% en peso.

38. La composición de tinta de impresión, acuosa, curable con energía de la reivindicación 37, en donde el agua es mayor del 25% en peso.

39. La composición de tinta de impresión, acuosa, curable con energía que comprende:

(i) un colorante;

(ii) un vehículo curable con energía hecho de una composición de fase simple acuosa de:

(a) agua; y (b) una resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales acídicos o básicos neutralizados.

40. La composición de acuerdo con la reivindicación 38 que comprende adicionalmente un fotoiniciador.

41. La composición de la reivindicación 39 en donde el agua es mayor de 26% en peso.

109 261

42. Un método para formar un recubrimiento resistente al agua curado con energía sobre un sustrato que tiene:

(i) aplicar a un sustrato una composición acuosa, de fase simple, curable con energía que comprende:

- (a) agua;
- (b) un oligómero insaturado etilénicamente; y
- (c) una resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales acídicos o básicos neutralizados; y
- (d) opcionalmente, un fotoiniciador; y

(ii) someter el estrato recubierto a radiación actínica formado por lo tanto un recubrimiento resistente al agua, curado con energía.

43. El método de la reivindicación 42 en donde el oligómero es una mezcla de un oligómero parcialmente soluble en agua y un oligómero insoluble en agua.

44. El método de la reivindicación 42 en donde el agua es mayor del 25% en peso.

45. El método de la reivindicación 42 en donde la resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales acídicos o básicos neutralizados es menos del 60% en peso.

46. El método de la reivindicación 45, en donde el agua es mayor del 25% en peso.

47. Un método para formar un recubrimiento resistente al agua de curado con energía sobre un sustrato comprende:

(i) aplicar a un sustrato una composición curable con energía, de fase simple, acuosa que tiene:

(a) agua;

(b) Una resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales acídicos o básicos neutralizados; y

(c) Opcionalmente un fotoiniciador; y

(ii) someter el sustrato recubierto a radiación actínica de tal modo que se forma un

~~11~~
11

recubrimiento resistente al agua curado con energía.

48. El método de la reivindicación 47 en donde el agua es mayor del 26% en peso.

49. Un método para impresión que utiliza una tinta de impresión curable con energía, resistente al agua, que comprende:

- (i) aplicar a un sustrato una composición curable con energía que tiene un
 - (a) colorante;
 - (b) un vehículo líquido curable con energía hecho de una composición de fase simple acuosa de oligómero etilénicamente insaturado; una resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales ácidos o básicos neutralizados; y agua,
 - (c) y opcionalmente contiene un fotoiniciador;y
- (ii) someter el sustrato a radiación actínica de tal modo que forma un producto impreso curado con energía resistente al agua.

112

112

50. El método de la reivindicación 49 en donde el oligómero es una mezcla de un oligómeros parcialmente soluble en agua y un oligómero insoluble en agua.

51 El método de la reivindicación 49 en donde el agua es mayor del 25% en peso.

52. El método de la reivindicación 49 en donde la resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales acídicos o básicos neutralizados es menor del 60% en peso.

53. El método de la reivindicación 52 en donde el agua es mayor del 25% en peso.

54. Un método para impresión que utiliza una tinta de impresión curable con energía, resistente al agua que comprende:

(i) aplicar a un sustrato una composición curable con energía que tiene un

(a) colorante;

~~113~~
113

- (b) Vehículo líquido curable con energía hecho de una composición acuosa de fase simple de resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales acídicos o básicos neutralizados; y agua
- (c) Y opcionalmente contiene un fotoiniciador; y someter el sustrato a radiación actínica de tal modo que forma un producto impreso curado con energía, resistente al agua.

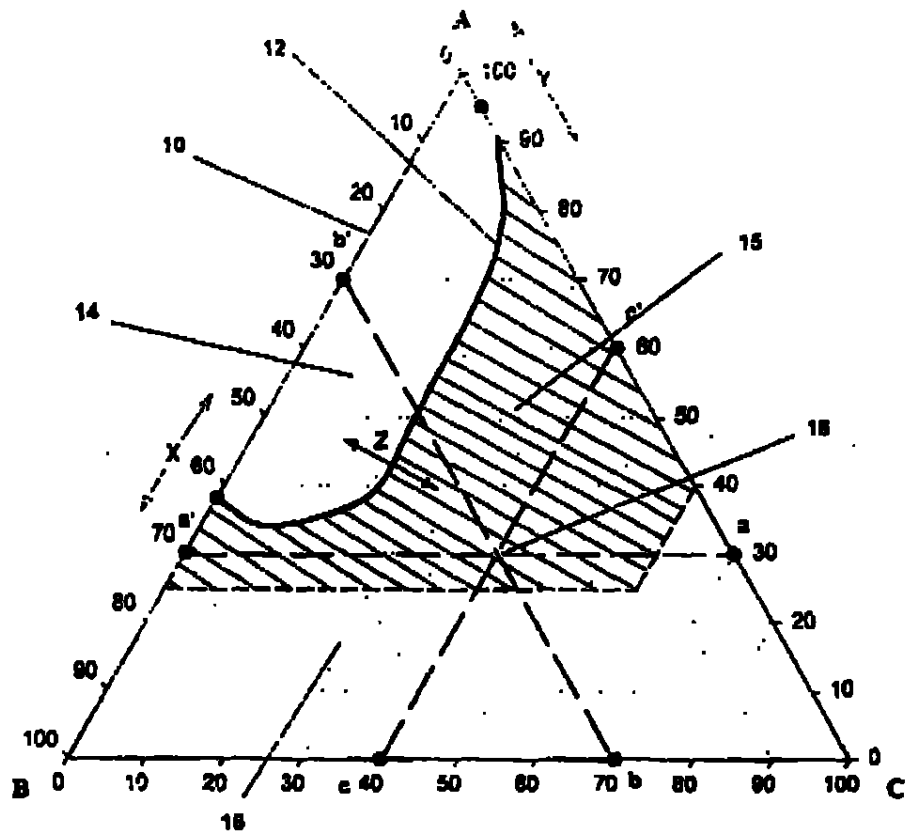
55. El método de la reivindicación 54 en donde el agua es mayor del 26% en peso.

RESUMEN

Composiciones de fase simple basadas en agua, curables con energía y métodos de preparar recubrimientos y tintas de impresión de la misma.

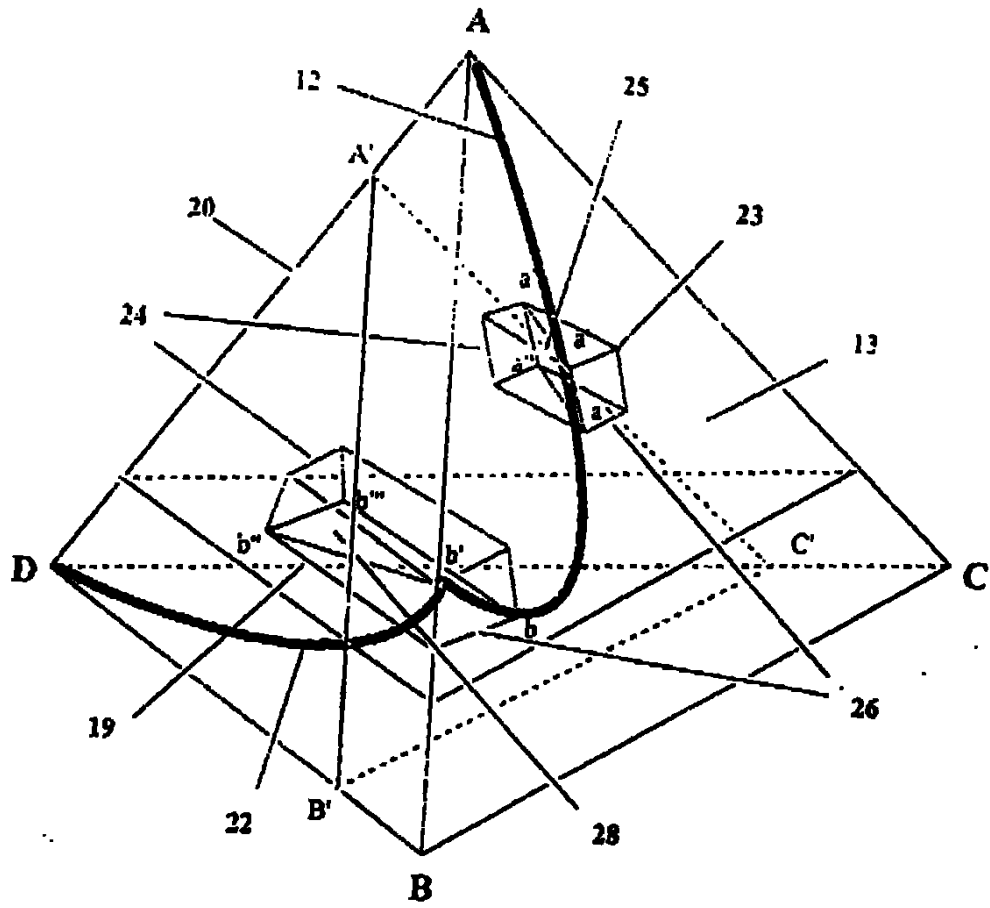
15

Figura 1



1/6

FIGURA 2



SINGLE PHASE AQUEOUS ENERGY CURABLE COMPOSITIONS

FIELD OF THE INVENTION

P. 593

- 5 This invention relates to water based, energy curable compositions useful for preparing coatings and printing inks.

BACKGROUND OF THE INVENTION10 Description of Related Art

Energy curable coating and ink compositions are typically composed of mixtures of acrylated derivatives such as oligomeric acrylates and monomeric acrylates. In most instances, the monomeric materials are employed in the composition to control the viscosity of the coating or ink formulation depending on the particular method of application. However, these monomers often do not react completely during polymerization upon energy curing. Unreacted monomers remain as residual components in the dried printing ink or coated film and are subject to migration by absorption as well as surface contact. This migration of residual components can lead to a host of problems such as "odor" and "off-taste" in sensitive packaging applications such as food packaging. Alternatively, solvents are used to reduce or manipulate the formulation viscosity for appropriate applications. However, the use of solvents is often associated with unacceptable emissions, toxicity, and/or odor levels for more sensitive product applications.

25 The undesirable characteristics of residual solvents and monomers in specialized coatings and inks has spurred advancement of water based, energy curable compositions, aqueous based curing, and the development of energy curable processes in the presence of water. While typically a poor solvent for organic compounds and having too high surface tension to wet many polymer substrates, water in this instance may nevertheless be the ideal solvent for coating and ink delivery, able to lower viscosity and volatilize without adding to emissions, toxicity, or odor. The challenge is to formulate water compatibility over a wide range of compositions without producing water sensitivity and low rub resistance after curing.

35 An example of an energy curable composition can be found in EP 287,019. This reference, describes a composition wherein the oligomer is a carboxylic acid containing

118

5 reaction product of a styrene maleic anhydride copolymer and a hydroxy(meth)acrylate. The composition further contains an ethylenically-unsaturated reactive diluent, a photoinitiator, and optionally a thiol. Exposure of the composition to an actinic source, e.g. a UV light source, results in an aqueous-developable material useful in making printing plates and photoresists. Such a composition would be less useful as a protective coating or a binder in ink specifically due to the designed sensitivity to aqueous development which would lead to low rub resistance when contacted by water.

Another example of an aqueous developable, energy curable composition can be found in EP 287,020. This reference describes an oligomeric material as the reaction product of a mono(meth)acrylate derivative of a caprolactone diol and styrene-maleic anhydride copolymer. The composition further optionally contains a reactive diluent and a photoinitiator. Exposure of the composition to a source of actinic radiation results in a solid cured product useful for making printing plates and photoresists wherein the exposed compositions are developed using an alkaline aqueous developer. Again, such a composition would be less useful as a protective coating or ink binder due to its water sensitivity.

In neither of the above cases is delivery of the composition by aqueous solution actually described. U.S. Patent No. 5,665,840 discloses a water soluble, crosslinkable prepolymer having in its copolymer chain, as monomeric structural units, a vinyl lactam; a vinyl alcohol; optionally a lower alkane number carboxylic acid vinyl ester; a vinyl crosslinking agent; and optionally a vinylic photoinitiator. This reference also discloses a process for making prepolymers, as well as crosslinked, water insoluble, polymeric networks particularly useful for making hydrogels and water absorbing, molded articles such as contact lenses. Because these cross-linked, water insoluble, polymeric networks swell with water, they would be unsuitable as cured protective coatings and ink vehicles where they would exhibit low resistance to mechanical abrasion when in the presence of moisture.

U.S. Patent No. 4,745,138 discloses a class of low molecular weight, partial esters of anhydride containing copolymers capable of providing non-aqueous, energy curable, liquid compositions for production of radiation-hardenable coatings without the need to employ an inert organic solvent. These compositions employ monomers containing terminally ethylenically unsaturated groups and maleic anhydride copolymers characterized by having free anhydride functionalities and are said to be particularly suitable for improving adhesion and the dispersive capabilities of binder resins. The partial esters are produced by esterifying a fraction of the anhydride groups by ring-

5 opening with a hydroxyalkyl acrylic compound or an admixture thereof with a monohydric alkyl alcohol. By virtue of the introduction of hydrophobic substituents (particularly the esters of monohydric alkyl alcohols) and the absence of carboxylic acid groups, these compositions cure to films which are more water- and solvent-resistant than those made in accordance with the previous references. However, not discussed
10 in this patent are aqueous solutions of these polymers as provided by hydrolysis of the residual anhydride in dilute caustic, the use of these solutions to stabilize solutions or colloidal dispersions of other, less polar materials, or coating or ink compositions prepared with these solutions.

A parallel approach uses solutions of acrylated, hydrophilic oligomers alone or
15 together with the fore-mentioned polymers. Acrylated oligomers (and solutions of polymer resins made with oligomers) have a viscosity that is typically too high to be used directly for making coatings and printing inks. The use of water as a diluent to lower the viscosity of energy curable, acrylated, oligomeric mixtures has been described in U.S. Patent 6,011,078 wherein the mixtures are used for wood and floor coating
20 applications. The formulations taught in this patent are dispersions or emulsions and require prior evaporation of water followed by exposure to a temperature above the minimum film formation temperature (MFFT) before exposure to the actinic source. Without film formation prior to cure, the resultant energy cured, crosslinked polymer has very weak coherence, lacks adherence to a substrate, and does not provide the rub
25 resistance required. Further, the additional drying step(s) slow the press speed and increase the potential for causing surface defects (e.g., lower gloss).

Acrylic functional polyesters containing salt structures are described by M. Philips, J.M. Loutz, S. Peeters, L. Lindekens, *Polymers Paint Colour J.*, 183, #4322, p.38 (1993). These are combined with hydrophilic monomers (e.g., polyethyleneglycol
30 diacrylates) and water to make radiation curable, protective coatings. The combinations are described as homogeneous solutions that can be coated and radiation cured by UV with water-soluble photoinitiators to give rub- and wash-resistant top-coats. Also, see J. M. Loutz, S. Peeters, L. Lindekens, *J. Coated Fabrics*, 22, p.298 (1993). In reality, all these formulations are very limited in the amount of water that can be incorporated and
35 are comprised of high resin mass fraction (greater than 65 wt. % of vehicle) with consequently high viscosity. Typically, greater than 30 wt. % water on a total liquids (vehicle) basis causes degraded performance in the examples provided. Due to this fact, less than 10 wt. % water is recommended; and even at this water content, "a thermal flash-off step is recommended in order to avoid the formation of microporosity in

4
120

5 the film."

To make water based coatings and inks that: do not require drying prior to cure, cure to well-adhered, offer rub-resistant films, and are characterized as low-odor and low-extractable, single phase mixtures of highly-functional, acrylated oligomers and polymers in aqueous solution or in a thermodynamically stable aqueous microemulsion at viscosities below 500 cP (25 deg C, 10 s-1) as tolerated on typical presses (e.g., flexo, gravure, and rotary screen) are needed. The formulation of such systems to contain both hydrophilic and hydrophobic components, highly functional polymers and oligomers, and at water levels exceeding 25 wt. % (not including dispersed solids) to provide control of viscosity without sacrifice of cure speed is a challenge not met in the prior art.

SUMMARY OF THE INVENTION

The invention is an energy curable, single phase, aqueous composition comprising water, an ethylenically unsaturated oligomer, and an ethylenically unsaturated resin containing neutralized acidic or basic functional groups. Preferably, the components are in such proportions and structures as to achieve greater than 25 wt. % water at less than 60 wt. % resin in the total liquid mass.

In one embodiment of the invention, an energy curable, single phase, aqueous composition is comprised of water and an ethylenically unsaturated resin containing neutralized acidic or basic functional groups. Preferably, these components are in such proportions as to achieve greater than 26 wt. % water in the total liquid mass.

A further embodiment of the invention is an energy curable, aqueous, printing ink composition comprising a colorant in a single phase vehicle having as its components water, an ethylenically unsaturated oligomer, and an ethylenically unsaturated resin containing neutralized acidic or basic functional groups. Preferably, these components are in such proportions and structures as to achieve greater than 25 wt. % water at less than 60 wt. % resin in the vehicle portion.

A further embodiment of the invention is an energy curable, aqueous printing ink composition comprising a colorant in a single-phase vehicle having as its components water and an ethylenically unsaturated resin containing neutralized acidic or basic functional groups. Preferably, these components are in such proportions as to achieve greater than 40 wt. % water in the vehicle.

The conditions under which the described compositions are defined as single

5 phase are given by the temperature, humidity and pressure in the environment prevailing at the moment of cure. In addition, it is preferred that the liquid vehicles of the compositions also be single phase at ambient temperature, humidity, and pressure.

A further embodiment of the invention is a method for forming an energy cured, water resistant coating on a substrate comprising: coating a substrate with an energy
10 curable, aqueous coating composition, as described herein, then subjecting the coated substrate to an actinic source prior to removal of the water thereby forming an energy cured, water resistant coating.

A still further embodiment of the invention is a method for printing using an energy curable, aqueous composition by applying to a substrate the energy curable,
15 aqueous ink compositions as described herein then subjecting the substrate to an actinic source prior to removal of the water thereby forming an energy cured, water resistant, printed product.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

20

The invention can be more fully understood by use of the accompanying drawings.

Figure 1 is a three-component, triangular, phase diagram in which the components are: (A) water; (B) a partially water soluble oligomer; and (C) a water-
25 soluble, ethylenically unsaturated resin. Each vertex is a pure component and each point on and within the diagram corresponds to a mass fraction (or expressed as wt. %) of each of the three possible components such that the sum of mass fractions is 1.0 (or 100 wt. %). Each mass fraction is read by construction of three lines parallel to the side opposite the vertex for the pure component in question and reading off the intersection
30 of these lines (e.g., a-a', b-b', c-c' for point (18)) on the binary blend scales which are the sides of the figure. We are interested in the low viscosity, single phase regions in this diagram.

Figure 2 is a four-component, tetrahedral, phase diagram in which the components are: (A) water; (B) a partially water soluble oligomer; (C) a water soluble,
35 ethylenically unsaturated resin; and (D) a water insoluble oligomer. Again, each vertex is a pure component and each point on or within the diagram corresponds to a mass fraction (or expressed as wt. %) of each of four components such that the sum of mass fractions is 1.0 (or 100 wt. %). The mass fractions are read by the intersection of planes parallel to face opposite the vertex for the pure component in question with the binary

- 5 blend scales that are the sides of the figure. Figure 1 is one face of this tetrahedron (where the mass fraction of component D is zero). We are interested in the low viscosity, single phase regions that contain D in this diagram.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

10

The present invention teaches the preferred use of single phase, aqueous, energy curable compositions in the manufacture of coatings and printing inks. These single phase compositions may be formed as ternary or quaternary solutions or as microemulsions comprised of (A) water; (B) water soluble oligomers; (C) water soluble, ethylenically unsaturated resin; and optionally, (D) a water insoluble oligomers. These components are preferably in such proportions and structures as to achieve greater than 25 % wt. % water in the total liquid (vehicle) portion with less than 60 wt. % of the solubilizing resin. In the single-phase solutions of the present invention, the resin contains neutralized acidic or basic functional groups which renders it soluble in the final aqueous composition. Further, in the present invention the proportion of water may be freely adjusted so as to achieve any target application viscosity and assure complete cure in processes where drying and curing occur simultaneously without inerting.

20 In the present invention, as in the prior art, water is used largely as a diluent to control the viscosity of the composition. But in contrast to prior art coating formulations, the invention demonstrates a way to extend the compatibility of water in the composition to a much higher level than previously achieved. With an increase in water compatibility, we are able to use water to create low odor formulations since we can now use higher molecular weight (meth)acrylated components while still maintaining an appropriately low viscosity. The resin is completely soluble in water when even partially neutralized, and it is so structured so as to allow for a single phase mixture (i.e. solutions) of ingredients by functioning as a "solubilizing" aid. To accomplish this, the resin comprises both hydrophobic and hydrophilic segments. Only the water insoluble oligomer of the major components listed does not contribute to stabilize an aqueous, single phase composition. Instead, its level is allowed for by the incorporation of hydrophobic elements into the resin and the partially water soluble oligomer.

35 As used herein the term "solution" is intended to have its conventional meaning as a homogeneous, single phase mixture formed by dissolving one or more substances into another substance, i.e. a single phase liquid or solid. As used herein the term "miscible" is intended to mean that two or more components form a single phase

5 solution. As used herein the term "water soluble" is intended to mean that a component is miscible in water over an extensive concentration range, e.g., 0 – 90 wt. % water or more in the total mass of the liquid (vehicle) portion, to form a single phase, binary, aqueous solution. As used herein the term "partially water soluble" is intended to mean that a component is miscible in water only over a limited concentration range, e.g. 0 to 10 70 wt. % water, in forming a single phase aqueous solution.

As used herein the term "microemulsion" is used to describe a clear, homogeneous, thermodynamically-stable, colloidal suspension of such small particle size that all the attributes of a true solution apply (except perhaps for the wavelength of maximally scattered light). From this point, the term solution will imply that the 15 described result may also be achieved by a thermodynamically stable microemulsion. This description is not to be confused with a metastable emulsion (as, for example, in an emulsion polymer), a coarser dispersion which is not truly thermodynamically stable but only kinetically stable. This does not imply that such kinetically stable emulsions are not useful in admixture with the inventive solution, but that the base of the formulation is 20 a solution of the components discussed within which a fourth or fifth emulsified component may be dispersed.

The term "energy curable", as used herein, is intended to mean a free radical, addition-cured, hardened, polymerizable, or crosslinkable composition, material, or system or any addition-cured, hardened, or crosslinkable composition, material, or 25 system, wherein the curing, hardening, polymerizing, or crosslinking occurs by action of an actinic radiation source such as ultraviolet light (UV), electron beam radiation (EB), and the like. As used herein "actinic radiation" is defined in its broadest sense as any radiation that is capable of exposing photographic film.

Free radical photoinitiating systems can be incorporated within the addition-cured 30 systems of the single phase solutions of the present invention in order to enhance the curing. Colorants can be incorporated using the single phase solutions of the invention as a vehicle to produce water-based inks having excellent rheology and suitable for a wide range of printing applications from ink jet to higher viscosity paste ink applications. The temperatures at which coating compositions are typically stored and used are about 35 room temperature. Accordingly, those solutions stable at ambient temperature are desirable and achieved within the scope of the present invention. In addition, we require that the composition also be single phase at the temperature pertaining at the point of cure.

The energy curable coating compositions of the present invention may be more

5 fully understood from the following description provided in connection with Figures 1 and 2 of the accompanying drawings. Throughout the description herein, similar reference characters refer to similar elements in all figures. The term component includes single molecular species (pure components) and mixtures of similar components termed pseudocomponents that partition between phases in the multiple
10 phase regions of the phase diagram without alteration of the relative abundance of each component of the pseudocomponent in each phase. Also as used herein, the term "major component" is intended to mean a component (or pseudocomponent) having greater than 5 wt. % concentration in the compositions of the present invention. The figures contained in the drawings are intended only as illustrations of the ternary and
15 quaternary, aqueous, energy-curable compositions of the present invention and are not necessarily drawn to scale or to reflect any actual phase transition boundary between phase regions in the phase diagram.

The region of most interest in the triangular phase diagram (10) in Figure 1 is enclosed by the cross-hatched trapezoidal fragment (15) with its high resin content
20 limited by the 60 wt. % resin line; its low resin content defined by the cloud point curve (12); its low water side by the 25 wt. % water line; and its high water side by the resin / water binary (line (A-C). Over this region, the composition is single phase and inventive. The viscosity can be varied by varying the water and/or resin mass fractions to match that required by the press speed and the application technique. Curing is
25 rapid by virtue of the lower oxygen solubility in this region.

The phase transition boundary (12), i.e. the cloud point curve, defines the component concentrations at which the ternary mixture transitions from two phases in region (14) to a single-phase in the sum of regions (15) and (16). It is understood that the phase transition boundary (12) may assume any shape. Further, its placement
30 within the phase diagram (represented by the arrows "<----->" about points x, y, and z), depends on the specific partially water-soluble oligomer and specific resin chosen in the ternary mixture as well as other factors such as the exact temperature at the point of cure, the pressure in the nip, and interaction with other non-major components of the composition such as wetting agents and photoinitiators.

35 The solubility in water of the partially water-soluble oligomer and the water-soluble resin is further illustrated by the binary mixture portion of the diagram represented by base (A_B) and base (A_C), respectively. The water / partially water-soluble oligomer mixture concentrations are defined by points along base (A_B) which contains the cloud point X where a single phase solution converts to a two-phase

C-504

PATENT APPLICATION

5 mixture. Thus, mixtures falling within the base segment (A_X) are two-phase mixtures, while the mixtures falling within the base segment (X_B) are single-phase solutions in this illustration. Accordingly, the oligomer may be termed "partially water soluble" for the purposes of this invention when the quantity represented by the line segment (A_X) is greater than 30 % of the total segment (A_B).

10 The water / water-soluble solubilizing resin mixture concentrations are defined by points along base (A_C) which contains the cloud point Y where a single phase solution converts to a two phase mixture. Thus, mixtures falling within the base segment (A_Y) are two phases, while mixtures falling within the base segment (Y_C) are single phase solutions. Accordingly, the resin may be termed "water soluble" when the quantity
15 represented by the line segment (Y_C) is greater than 30 % of the total line segment (A_C).

In Figure 2, an additional component D, the water insoluble oligomer, has been added. Figure 1 is reproduced in Figure 2 as the forward-most triangular face of the tetrahedral phase diagram (20) where the mass fraction of D is zero. The cloud point
20 curve (12) is also illustrated in this face. Another important phase boundary (22) is shown on the A-B-D face which shares one point on the A-B binary with the previously discussed cloud point curve and extends to point D. Referring to the internal box-like volume segments (19) and (23) of the tetrahedral phase diagram, the phase-transition boundary surface segments b-b'-b"-b'" (28) and a-a'-a"-a'" (25) represent regions of an
25 internal cloud point surface which defines the component concentrations at which the phase-transition for the quaternary mixture occurs from two phases in concentration region (24) to a single-phase in concentration region (26) summed over the entire diagram. It is understood that the phase-transition boundary may assume any shape. Further, its placement within the phase diagram depends on the specific partially water-
30 soluble oligomer, resin, and water-insoluble oligomer employed in the quaternary mixture as well as other factors such as the exact temperature and the interaction with other non-major components of the composition.

Water

35

A major component of the compositions of the present invention is water. Water functions as an odor-free diluent used to adjust the viscosity of the composition. Further, water in such quantities as to be retained whole or in part in the applied liquid at the point of cure provides the polymer segment mobility needed for a high degree of

C-504

PATENT APPLICATION

126

5 cure. And finally, the decreased solubility of oxygen in aqueous media contributes to a rapid rate of cure in the absence of inerting. All these benefits are increased as the proportion of water in the formula is increased. The viscosity's of these solutions can all be adjusted by adjusting the proportions of the miscible diluent and the remaining oligomer provided that the resulting liquid remains a single phase liquid, preferably with
10 water fractions greater than 25 wt. % in the single-phase liquid. The latter is an important point not only for the freedom to adjust viscosity but also in order that water above a certain limit be provided at the point of cure to maintain fluidity and low oxygen tension when curing and drying are occurring simultaneously.

15 Water Soluble Ethylenically Unsaturated Oligomer

The water soluble oligomer (or the partially water soluble oligomer, vide infra) functions as a lower molecular weight extender. It is typically multifunctional, comprising at least two (meth)acrylate groups. The major requirement other than
20 solubility is that it rapidly builds into the network after initiation of polymerization. The wt. ratio of resin to water-soluble oligomer extender generally ranges from 2.0 to 0.2, preferably 1.0 to 0.4, and most preferably 0.7 to 0.6. The exact choice depends on the structure of both the resin and the oligomeric extender and the type of property most desired (e.g., scratch resistance or water resistance).

25 The water soluble oligomer preferably forms an aqueous solution within restricted proportions of the oligomer/water components. Thus, a "partially water soluble oligomer" is an oligomer that is miscible in water but only over a limited concentration range, e.g. 0 - 70 wt. % water in the total mass, to form a single phase aqueous solution. As defined earlier in reference to base segment (A_B) in the accompanying
30 figures, an oligomer is "partially water soluble", as defined by the phase diagram, when the quantity of oligomer represented by the line segment (A_X) is greater than 30 % of the base segment (A_B). Typically, line segment (A_X) ranges between 30 % to about 90 % of the total base segment (A_B).

The water soluble oligomer is further characterized as a monomer or macromer
35 containing ethylenic unsaturation and which can be polymerized or cross-linked by free radical polymerization. It also contains sufficient water-solubilizing groups such as hydroxyl groups, ethylene oxide segments, and the like to assure at least 5 % water uptake in the oligomer / water binary. Preferably, the water soluble oligomer is, for example, selected from acrylates, methacrylates or combinations thereof. Typically, the

5 water soluble oligomer will contain one or more acrylate or methacrylate groups. Acrylates or methacrylates useful as water soluble oligomers in the present invention may, for example, be selected from the group consisting of epoxy acrylates, epoxy methacrylates, polyether acrylates, polyether methacrylates, polyester acrylates, polyester methacrylates, polyurethane acrylates, polyurethane methacrylates, melamine
10 acrylates, melamine methacrylates, ethoxylated trimethanolpropane acrylate, ethoxylated trimethanolpropane methacrylate, ethoxylated di(trimethanolpropane) acrylate, ethoxylated di(trimethanolpropane) methacrylate, ethoxylated pentaerythritol acrylate, ethoxylated pentaerythritol methacrylate, ethoxylated dipentaerythritol acrylate, ethoxylated dipentaerythritol methacrylate, ethoxylated neopentaglycol acrylate,
15 ethoxylated neopentaglycol methacrylate, ethoxylated propylene glycol acrylates, ethoxylated propylene glycol methacrylates, polyethylene glycol diacrylates and polyethylene glycol dimethacrylates. Particularly preferred oligomers are alkyl epoxy acrylates and alkyl epoxy methacrylates.

The water soluble oligomer component may be a single oligomer or a
20 combination of two or more oligomers as described above. In the case, a combination is used, a single pseudocomponent (B') is substituted for the pure component (B) in the phase diagram without any additional condition. The employment of pseudo-components to simplify phase diagrams is well known in the art.

Typically, where the oligomer is a partially water soluble oligomer, it accepts at
25 least 5 % water to form an aqueous solution, and preferably accepts 10 % or more water.

In addition, the water soluble oligomer may be too compatible with water (line (A_X) less than 30 % of line (A_B) in Figure 1). When the water soluble oligomer (or the blend of water-soluble oligomers) is present in greater than 50 wt. % of the total
30 solids obtained by evaporation of the water from the total liquid (vehicle), the water-soluble oligomer (or the blend) should accept no more than 70 wt. % water in a binary (or pseudo-binary) oligomer-water, single phase liquid solution. The result of too high water compatibility is that the water resistance of the final cured film will be degraded.

35 Water Soluble, Ethylenically Unsaturated Resin

The water soluble, ethylenically unsaturated resin forms a stable, single phase composition with extensive proportions of the oligomer / water binary components, comprising at least 10 to 80 wt. % or more water in the total liquid. As defined earlier in

C-504

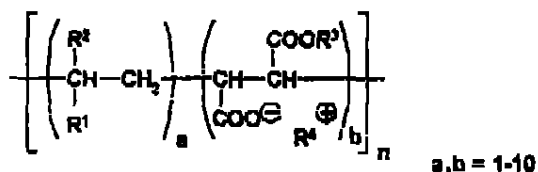
5 reference to the line segment (A_C) in the accompanying figures, a resin is "water
soluble" if, as defined by the phase diagram, the quantity represented by the line
segment (C_Y) is greater than 30 % of segment (A_C). Typically, line segment (C_Y)
ranges between 60 % to 95 % of the total base segment (A_C), although the water
soluble resin may form single phase solutions throughout the concentration range
10 represented by the total segment (A_C).

The word resin has its usual connotation for ink and coatings, i.e., a hard solid
polymer showing properties typical of higher molecular weight provided by hydrogen-
bonded structures without actually being high molecular weight. The preferred weight
average molecular weight is greater than 1000 but less than 100,000 daltons, more
15 preferably greater than 1000 but less than 50,000 daltons, and most preferably greater
than 1000 but less than 10,000 daltons.

Further, in the present invention, the water soluble resin is a particular type of
surface-active material that functions as a "solubilizing" agent, capable of assisting in
the dissolution of other water-insoluble components into aqueous solution. It does this
20 by chemically incorporating substantial hydrophilic (e.g., ionic and hydrogen-bonding
groups such as carboxyl) and hydrophobic (e.g., hydrocarbon) structures (as pendant
groups or as main chain segments). For example, the resin may have acid-functional
groups (e.g. pendant carboxylic acid groups) which are partially or totally neutralized
with a base (e.g., an amine) to form a water-soluble resin salt. Alternatively, the
25 polymeric resin may have basic functional groups (e.g. amino groups) which are
partially or totally neutralized with an acid (e.g. a carboxylic acid) to form a water soluble
resin salt. Preferably, the resin contains at least two acrylic groups, methacrylic groups,
or a combination thereof, per molecule; more preferably three to five per mole; and most
preferably more than six such functions per mole. The carboxylic acid functional groups,
30 which are neutralized with a base, are in such number as to generate an acid number of
greater than 80 (mg of KOH to completely neutralize 100 g of resin) to assure water
solubility over at least a portion of the water/resin binary. And preferably, the resin also
contains hydrophobic substituents (e.g., esters of aliphatic alcohols) to an extent that
generates good pigment dispersing properties, water resistance, and properties
35 consistent with the above requirements. Thus a preferred ethylenically unsaturated
resin is a neutralization product of a base with an energy curable polymer or resin
containing carboxylic acid groups; acrylic groups and/or methacrylic groups; and esters
of hydrophobic alcohols, wherein the neutralization product is a water soluble, acrylated,
resin salt.

- 5 A particularly preferred energy curable resin is a styrene/maleic anhydride copolymer partially esterified with a hydroxy alkyl acrylate or methacrylate, (e.g., hydroxyethyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxybutyl acrylate, or hydroxybutyl methacrylate) and a medium chain-length aliphatic alcohol (e.g., n-propanol, n-butanol, amyl alcohol, isoamyl alcohol, and the like). By increasing the proportion of
- 10 hydroxybutyl (meth)acrylate to hydroxyethyl (meth)acrylate, the proportion of methacrylate to acrylate, the proportion of normal (unfunctional) alcohol to functional or branched alcohol, and the proportion of longer-chain alcohol to shorter-chain alcohol, the hydrophobicity of the resin can be increased. In addition, by decreasing the proportion of total esterification, increasing the extent of neutralization of the acid
- 15 groups by caustic, or by the choice of more highly hydrated caustic (e.g., lithium hydroxide), the hydrophilicity can be increased. By use of these tools, the resin can be made to be water-soluble, to stabilize colloidal dispersions and solutions of water-insoluble oligomers, to stabilize pigment dispersions, and yet to resist water in the final cured product.
- 20 An example of an energy curable polymer of this type is disclosed in PCT International Patent Application WO 89/193669, which is incorporated herein by reference. Accordingly, a preferred resin salt is a resin concentrate containing 38 - 41 wt. % resin solids in water and neutralized with ammonia to a pH of 6.5. The resin is energy curable having the general structure:

25



$R^1, R^2 = \text{H}, \text{C}_1 - \text{C}_{10} \text{ Alkyl, Phenyl, Toluyl, C}_7\text{-C}_{14} \text{ Alkaryl, C}_4\text{-C}_{12} \text{ Cycloalcyl, Cl, F, Br}$

$R^3 = \text{C}_1 - \text{C}_{10} \text{ Alkyl, C}_4\text{-C}_{12} \text{ Cycloalcyl, C}_3\text{-C}_{10} \text{ Polyester,}$

$(\text{CR}^6\text{HCH}_2\text{-O})_n\text{-R}^7, (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n\text{-R}^7, \text{R}^6\text{-OCOCHR}^6=\text{CH}_2$

$R^4 = \text{H, Ammonia, Amine, Alkalimetal}$

$R^5 = \text{C}_1 - \text{C}_{10} \text{ Alkyl, } (\text{CR}^6\text{HCH}_2\text{-O})_n, (\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2, \text{C}_3\text{-C}_{10} \text{ Polyester, } \text{CH}(\text{OR}^5)\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}(\text{OR}^5)\text{CH}$

$R^6, R^7 = \text{H, C}_1\text{-C}_3 \text{ Alkyl}$

5 While any basic compound (e.g., alkali metal hydroxides such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, or lithium hydroxide or amines such as ammonia, alkyl amines, or amine-containing oligomers) may be used to neutralize the acidic groups of the resin, ammonia, amines or combinations thereof, are preferred. A preferred base is selected from tertiary amines. In a particularly preferred embodiment, the base is an
10 ethylenically unsaturated tertiary amine as described in co-pending U.S. Patent Application USSN_____. With selected, alcohol functional, ethylenically unsaturated, tertiary polyamines as neutralizing agents, the acid groups on the resin may be totally neutralized to form a cross-linkable, water soluble ionomer. The ethylenically unsaturated tertiary amine provides the counter ion of the acidic resin and
15 allows the ionomer formed to "stereo" polymerize during photoreaction to form an additional cross-linked network over the ethylenically unsaturated groups as well as over the ionic structure. Unlike other water based, energy curable, resin technologies (wherein the water resistance is imparted to the resin film by the evaporation of ammonia, for example, which shifts the acid base equilibrium in the post-cured material), here by using an ethylenically unsaturated base, the neutralized resin forms
20 an additional cross-linked network instantly on both sides of the ionomer by radiation induced free radical addition polymerization. The result is an energy cured film having enhanced solvent and water resistance from the interpenetrating network of covalent and ionic bonds and improved gloss from more rapid surface cure.

25

Water Insoluble Ethylenically Unsaturated Oligomers

The water insoluble oligomers suitable for use in the present invention are energy curable and form two phase mixtures with water within extensive proportions of
30 the water insoluble oligomer / water binary composition space (line segment (A-D) in Figure 2). As defined earlier in reference to the line segment (A-D) in the accompanying Figure 2, the water insoluble oligomer is typically insoluble over the total water / oligomer concentration range represented by the segment (A-D). However, an oligomer which is capable of incorporating 5 wt. % water or less is also included as
35 water insoluble for the purpose of this invention.

While the water insoluble oligomer typically is totally immiscible in water, the water insoluble oligomer may form a solution with the water soluble oligomers within extensive proportions of the (water insoluble oligomer) / (water soluble oligomer) binary compositions. The water insoluble oligomer is preferably miscible in the water soluble

5 oligomer over an extensive concentration range, e.g., 5 to 95 wt. % water insoluble in the total blend, to form a single phase, binary solution. Typically, the water insoluble oligomers are compounds (or mixtures of similar compounds), which have one, two, or more terminal ethylenically unsaturated groups. Representative of such compounds, for example, include: dipropylene glycol diacrylate; tripropylene glycol diacrylate; butanediol
10 diacrylate; hexanediol diacrylate; alkoxyated hexanediol diacrylate; trimethylol propane triacrylate; alkoxyated trimethylol propane triacrylate; di(trimethylol propane triacrylate); glycerolpropoxy triacrylate; pentaerythritol triacrylate; alkoxyated pentaerythritol triacrylate; di(pentaerythritol triacrylate); neopentaglycol diacrylate; alkoxyated neopentaglycol diacrylate; dipropylene glycol dimethacrylate; tripropylene glycol
15 dimethacrylate; butanediol dimethacrylate; hexanediol dimethacrylate; alkoxyated hexanediol dimethacrylate; trimethylol propane trimethacrylate; alkoxyated trimethylol propane trimethacrylate; di(trimethylol propane trimethacrylate); glycerolpropoxy trimethacrylate; pentaerythritol trimethacrylate; alkoxyated pentaerythritol trimethacrylate; di(pentaerythritol trimethacrylate); neopentaglycol dimethacrylate;
20 alkoxyated neopentaglycoldimethacrylate; and the like and combinations thereof. The water-insoluble oligomer may contain a combination of diacrylic and triacrylic monomers along with a monomer containing a single terminal ethylenic group. The water insoluble oligomers may be acrylated epoxy resins; bis acrylic esters of bisphenol A; acrylated polyurethanes; acrylated polyesters; acrylated polyether and the like. Preferred water-
25 insoluble oligomers of this type include di-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl ether of bisphenol-A; di(2-methacryloxyethyl ether of bisphenol-A; di-(3-acryloxy-2-hydroxypropyl ether of bisphenol-A; di(2-acryloxyethyl ether of bisphenol-A; and the like.

Binary Single Phase Aqueous Solutions Containing Resins

30

A binary, single phase, aqueous embodiment of this invention is an energy curable, single phase, aqueous composition comprising a single phase solution of water and a water soluble, ethylenically unsaturated resin salt wherein the resin salt is comprised of, for example, the neutralization product of ammonia, an amine or an
35 ethylenically unsaturated tertiary amine and an ethylenically unsaturated resin containing acidic-functional groups. As discussed previously in connection the water soluble, ethylenically unsaturated resin salt, the ethylenically unsaturated resin contains acrylic groups, methacrylic groups or a combination thereof and is neutralized by ammonia, an amine or an ethylenically unsaturated tertiary amine to form the resin salt.

C-504

PATENT APPLICATION 132

- 5 The nature of the water soluble, ethylenically unsaturated resin salt and the water soluble oligomer has been discussed above, and those discussions apply to this embodiment of the invention.

10 Ternary Single Phase Aqueous Compositions Containing Water Soluble Oligomers and Resins

Figure 1 illustrates the ternary, single phase, energy curable compositions of this invention. This embodiment is an energy curable, aqueous composition comprising a single phase solution of water, a free radical addition-polymerizable, water soluble
15 oligomer or alternatively a partially water soluble oligomer, and a water soluble, ethylenically unsaturated resin salt. The general nature of this embodiment was discussed above. Likewise, the natures of the water soluble, ethylenically unsaturated resin salt and the water soluble oligomer have been discussed above. These discussions apply to this embodiment of the invention.

20 The limit of water solubility of the oligomer is expressed by the position of Point X in Figure 1. In this invention, it is preferred that X comprise more than 10 wt. % and less than 70 wt. % water and most preferred that X comprise more than 20 wt. % and less than 40 wt. % water. If point X comprises less than 10 wt. % water (is too close to point B), the two-phase region ((14) in Figure 1) will be too large, extending so far
25 towards point C at point Z that the resulting single phase solutions above point Z become too viscous for use in common graphic arts applications. Similarly, if point X comprises more than 70 % water, the resulting cured polymer will be too water-sensitive to be useful as a protective coating.

The preferred ternary compositions comprise stable, single phase compositions within region (15) in phase diagram (10) of Figure 1. The properties of the preferred
30 compositions within this region can be adjusted by the choices of oligomer A and resin C as will be apparent from the Examples, below.

35 Quaternary Single Phase Aqueous Compositions Containing Water Insoluble Oligomers Water Soluble Oligomers and Resins

Figure 2 illustrates the quaternary, single phase, energy curable solutions of this invention. This embodiment is an energy curable, aqueous composition comprising a single phase composition of water, a free radical addition-polymerizable, water soluble

C-504

5 oligomer or, alternatively, a partially water soluble oligomer; a free radical addition-
polymerizable, water insoluble oligomer, and a water soluble, ethylenically unsaturated
resin salt. The general nature of this embodiment was discussed above. Likewise, the
nature of the water soluble, ethylenically unsaturated resin salt, the water soluble
oligomer and the water insoluble oligomer has been discussed above, and those
10 discussions apply to this embodiment of the invention.

The region of most interest in Figure 2 is a volume of limited extension toward
the water insoluble component (D) which originates in the single phase region of face
ABC (identical to Figure 1) near the cloud point curve (12). Its general shape in the (D)
direction is indicated by the cloud point curve (22) in the ABD face that quickly limits the
15 water content to below 25 wt. % of the total liquid in the single phase region to the left of
the A'B'C' plane (toward higher (D)). Thus the present invention is limited to the region
bound between plane A'B'C' on the left and the ABC plane on the right, by the 25 wt. %
water plane on the bottom and the complex surface which is the cloud point surface
which approximately follows the planes (a,a',a",a''') and (b,b',b",b''') summed over the
20 entire tetrahedral space. Alternatively, the extent of the quaternary, single phase region
is controlled by the total amount of hydrophobic material component (D) including that
portion coming from the partially water soluble component (B) and any coating or curing
additive (vide infra) which a given structure and amount of the resin (C) can
compatibilize with substantial water.

25 The addition of (D) to water-rich point (23) transitions from a single phase
solution to a composition which is more likely to be an oil-in-water microemulsion (o/w)
near the plane (a,a',a",a''') in which the continuous phase is aqueous with
microscopically small dispersed domains of (D), smaller in diameter than the
wavelength of visible light. Similarly, the addition of (D) to oil-rich point b' near the AB
30 axis transitions from a single phase solution to a composition which is more likely to be
a water-in-oil microemulsion (w/o) near the plane (b,b',b",b''') in which the continuous
phase is largely oligomer B with microscopically small dispersed domains of (D)
dispersed within.

By adjusting the balance between the number and nature of the hydrophobic
35 ester groups (to compatibilize the resin with the water-insoluble oligomer) and the extent
and nature of the neutralization of the acid groups (to compatibilize the resin with the
water and water-soluble oligomer), the single phase volume within Figure 2 can be
increased. When successful, there exist single phase, quaternary compositions at
such proportions that they contain greater than 25 wt. % water and greater than 5 wt. %

- 5 (D) that are particularly useful in the direct cure of inks and coatings based on these compositions as vehicle without prior drying.

Free Radical Photoinitiator

- 10 Any of the previously described energy curable, single phase, aqueous compositions of this invention may contain a photoinitiator. Unless the composition is formulated specifically for use with electron beam curing, the energy curable composition will typically contain an addition polymerization photoinitiator that generates free radicals upon exposure to actinic radiation, such as ultraviolet light. Such a
- 15 photoinitiator has one or more compounds that directly furnish free radicals when activated by actinic radiation. The photoinitiator may also contain a sensitizer that extends the spectral response into the near ultraviolet, visible or near infrared spectral regions. In free radical initiated curing systems, typically irradiation of a photoinitiator produces free radicals that initiate polymerization and/or crosslinking. Typically, only
- 20 small amounts of photoinitiator are required to effectively initiate a polymerization, e.g. from about 0.5 wt.% to about 5 wt. % based on the total weight of the polymerizable (curable) solution. Typically, the photoinitiator is readily soluble in at least one of the major components of the energy curable solution; and it is preferably at least partially soluble in water. Still more preferably, the free radical curing system comprises a
- 25 photoinitiator that is substantially soluble in one or more of the major components in the single phase solution of the present invention. A wide variety of photoinitiators may be used in the aqueous compositions of this invention. Useful photoinitiators of this type are, for example, described in a review by B.M. Monroe and G.C. Weed entitled "Photoinitiators for Free-Radical-Initiated Photolmaging Systems", Chem. Rev. 1993,
- 30 93, 435-448, which is incorporated herein by reference. Preferred photoinitiators, suitable for use alone or in combination with other photoinitiators, are Irgacure 1173, Irgacure 500, Irgacure 184, Irgacure 2959 (Irgacure is a trademark and commercially available product of Ciba Specialty Additives, Tarrytown, NY), Esacure KIP 150, Esacure KIP EM and Esacure KIP DP 250 (Esacure is a Trademark and commercially
- 35 available product of Lamberti, Gallarate, Italy).

Energy Curable Inks Prepared from Single Phase Aqueous Solutions

As used herein, the term "ink" or "printing ink" has its conventional meaning, i.e.,

C-504

PATENT APPLICATION

5 a colored liquid composed of a colorant (which is typically a pigment), dispersed in a liquid vehicle. In particular, the energy curable ink of the present invention comprises: a pigment and an energy curable liquid vehicle being the energy curable, single phase, aqueous compositions of this invention having been fully described above. In particular, the energy curable, liquid vehicle is a single phase, aqueous solution of water, oligomer,
10 and a water soluble, ethylenically unsaturated resin containing neutralized acidic or basic functional groups. As discussed above, the oligomer can either be a partially water soluble oligomer, a water soluble oligomer, or combination thereof. A further alternative energy curable liquid vehicle, comprises an energy curable, single phase, aqueous solution of water and a water soluble, ethylenically unsaturated resin salt
15 having neutralized acidic and basic functional groups, as discussed above.

Colorants

The energy curable inks of this invention contain one or more colorants in the form of a dye or pigment dispersed therein. Pigments suitable for use in the present invention include conventional organic or inorganic pigments. Representative pigments may, for example, be selected from the group Pigment Yellow 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 63, Pigment Yellow 65, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74,
25 Pigment Yellow 75, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 98, Pigment Yellow 106, Pigment Yellow 111, Pigment Yellow 114, Pigment Yellow 121, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 127, Pigment Yellow 136, Pigment Yellow 138, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 174, Pigment Yellow 176, Pigment Yellow 188, Pigment Yellow 194, Pigment Orange 5, Pigment Orange 13, Pigment Orange 16,
30 Pigment Orange 34, Pigment Orange 36, Pigment Orange 61, Pigment Orange 62, Pigment Orange 64, Pigment Red 2, Pigment Red 9, Pigment Red 14, Pigment Red 17, Pigment Red 22, Pigment Red 23, Pigment Red 37, Pigment Red 38, Pigment Red 41, Pigment Red 42, Pigment Red 48:2, Pigment Red 53:1, Pigment Red 57:1, Pigment Red 81:1, Pigment Red 112, Pigment Red 122, Pigment Red 170, Pigment Red 184,
35 Pigment Red 210, Pigment Red 238, Pigment Red 266, Pigment Blue 15, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 61, Pigment Green 7, Pigment Green 36, Pigment Violet 1, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23, Pigment Black 7. Pigment compositions which are a blend of conventional pigment and poly(alkylene oxide) grafted pigments are also suitable for use in the

C-504

PATENT APPLICATION pk

5 energy curable inks of this invention and are described in U.S. Patents 4,946,508; 4,946,509; 5,024,698; 5,024,894; and 5,062,894 each of which is incorporated herein by reference.

Adjuvants

10

The energy curable compositions and inks of this invention may contain the usual adjuvants to adjust flow, surface tension and gloss of the cured coating or printed ink. Such adjuvants contained in inks or coatings typically are a surface-active agent, a wax, or a combination thereof. These adjuvants may function as leveling agents, wetting
15 agents, dispersants, defrothers or deaerators. Additional adjuvants may be added to provide a specific function such as surface slip. Preferred adjuvants include fluorocarbon surfactants such as FC-4430 (commercially available product of the 3M Company, St Paul, MN); silicones such as DC57 (commercially available product of Dow Chemical Corporation, Midland, MI), Byk 024, Byk 019, Byk 023, Byk 373, Byk
20 381, Byk 3500, Byk 3510, Byk 3530, Byk 361, Byk 363 (commercially available products of Byk Chemie, Wesel, Germany) Foamex N, Foamex 8030, Foamex 810, Airex 900, Tegorad 2100, Tegorad 2200N, Tegorad 2250N, Tegorad 2500, Tegorad 2600 (Foamex, Airex and Tegorad are trademarks and are commercially available products of Tego Chemie, Essen, Germany.), Addid 700, Addid 810, Addid 840, Addid 300, Addid
25 310, Addid 320 (Addid is a trademark and commercially available from Wacker Silicones Corp., Adrian, MI.); organic polymer surfactants like, Solspers 24000, Solspers 32000, Solspers 41090, Solspers 20000, Solspers 27000 (Solspers is a trademark and commercially available from United Color Technology, Inc., Newton, PA.) Disperbyk 168, Disperbyk 184, Disperbyk 190, Disperbyk 192 (Disperbyk is a trademark
30 and commercially available from Byk Chemie, Wesel, Germany.), Wet 500, Wet 505, Airex 920, Airex 910, Dispers 610, Dispers 605, Dispers 740, Dispers 750 and Dispers 760 (Dispers, Wet and Airex are trademarks and are commercially available from Tego Chemie, Essen, Germany.) Surfanol 105E, Surfanol 420, Dynol 604 (Surfanol and Dynol are trademarks and are commercially available from Air Products and Chemicals
35 Inc., Allentown, PA.); polyethylene wax; polyamide wax; polytetrafluoroethylene wax; and the like.

Preparation of Energy Cured Film

An embodiment of this invention is a method of forming a film and/or a printed ink

- 5 image. Thus, the energy curable compositions of this invention may be applied to a variety of substrates and cured by a variety of methods for applications that include protective, decorative and insulating coatings; potting compounds; sealants; adhesives; photoresists; textile coatings; and laminates on a variety of substrates, e.g., metal, rubber, plastic, wood, molded parts, films, paper, glass cloth, concrete, and ceramic.
- 10 The energy curable compositions of this invention are particularly useful in the manufacture of coatings and printing inks for use in a variety of Graphic Art applications and printing processes. Advantageously, the single phase compositions of this invention cure without the prior removal of water. Moreover, the single phase, energy curable compositions derived therefrom, are particularly useful in the wet-trap printing
- 15 applications as disclosed in co-pending Patent Application USSN 10/079,781 which was filed with the United States Patent and Trademark Office on February 19, 2002, and incorporated herein by reference.

The embodiment of this invention directed to a method for forming a cured, water-resistant ink or coating on a substrate comprises applying to a substrate the

20 energy curable, single phase, aqueous compositions of the invention to form a layer and subsequently subjecting the coated substrate to a source of actinic radiation. However, if the method is specifically directed to forming a water-resistant ink, the method additionally requires adding a colorant to the aqueous composition. The energy curable, aqueous composition may be any of the energy curable, aqueous compositions

25 of this invention. Thus, the composition may comprise a single phase solution of water; an ethylenically unsaturated oligomer; and an ethylenically unsaturated resin containing neutralized acidic or basic functional groups. The oligomer employed may be a partially or a completely water soluble oligomer or may be a combination of partially water soluble, completely water soluble and water insoluble oligomers. Alternatively, the

30 composition may comprise a single phase solution of water and an ethylenically unsaturated resin containing neutralized acidic or basic functional groups. As previously described the energy curable, aqueous composition may additionally require adding a photoinitiator, an adjuvant or a combination thereof.

The aqueous composition may be applied to the substrate surface as a coating in

35 a uniform layer using any conventional coating technique. Therefore, compositions of the present invention may be applied by spin coating, bar coating, roller coating, curtain coating or by brushing, spraying, etc. Alternatively, the aqueous composition may be applied image-wise to a substrate surface, for instance as a printing ink, using any conventional industrial printing technique including flexographic, gravure, screen,

C-504

5 lithographic, and ink jet printing.

The actinic radiation initiated cure is most effectively done with the water of the formula in place. Water as solvent lowers the viscosity permitting the reactive sites of polymerization to diffuse in the system and to propagate effectively to generate longer chains. The viscosity point at which effective reaction ceases is known as the
10 vitrification point. In the presence of water above a critical level, a very low residual functionality remains after initiation of the polymerization, as vitrification is delayed by the decreased viscosity. Water also decreases the level of dissolved oxygen in the coating. This fact leads to more rapid cure as well.

From the moment the coating or ink of the present invention is applied, water
15 starts evaporating. UV lamps and electron beams under nitrogen flow provide heat and gas flow that accelerates water removal. Depending on the characteristics of the particular cure unit operating as a dryer, there is a maximum level of water that will be removed per unit time in the curing zone. Without implying a limit, it is evident from the discussion above that a certain fraction of water must remain in the coating at the point
20 of exit from the cure unit. In most cases, however, less water than the measured maximum can be coated without increasing the residual acrylic unsaturation, i.e., the rate of drying slows as the critical limit is approached. In our experience, the practical lower limit is 1/3 of the amount estimated from the maximum drying capacity. Characteristic of having water in place at the point of cure, the liquids of the present
25 invention at greater than 25 wt. % water in the liquid phase cure to such complete conversion that no acrylate unsaturation can be detected by the usual reflection infrared techniques used in the industry.

30 Substrate

The substrate and its surface may be composed of any typical substrate material such as plastics, metals, composites, papers, etc.; and the energy cured film or layer on the substrate may be used in a variety of applications. The substrate may be print stock
35 typically used for publications or may be a packaging material in the form of a sheet, a container such as a bottle or can, or the like. In most instances, the packaging material is a polyolefin such as a polyethylene or a polypropylene, a polyester such as polyethylene terephthalate, or a metal such as an aluminum foil, a metalized polyester, or a metal container. Once the aqueous, single phase, energy curable composition is

C-504

- 5 applied to the packaging material it may be used to contain any kind of liquid or solid material such as foods, drinks, cosmetics, biological materials or specimens, pharmaceuticals, etc.

10 The single phase, energy curable, aqueous compositions of this invention will now be illustrated by the following examples, however, the specification is not intended to be limited thereby.

Example 1

To make example 1a, a water-soluble, ethylenically unsaturated, resin salt (53.8 g. resin concentrate containing 39 wt. % resin solids in water and neutralized with ammonia to pH 6.5 (2.7 g 12 N), as described in PCT International Patent Application WO 99/19369) was added to a partially water soluble, ethylenically unsaturated, acrylate-functional oligomer (11.0 g, Laromer 8765, Laromer is a trademark and commercially available product of BASF Corporation, Mount Olive, NJ) and water (32.5 g). Using the same procedure as given for 1a, examples 1b, 1c 1d, 1e, and 1f as (amounts reported in Table 1) were assembled as homogeneous, single-phase compositions. Coating viscosity was measured using a rheometer at 10 s⁻¹ and 25 deg C (AR 1000-N, available from TA Instruments, New Castle, DE) having a 4 cm, 2 deg. cone and plate geometry installed.

25

Table 1

Coating Example	Water pph of Total	Resin Concentrate pph	LR 8765 Oligomer pph	Viscosity Pas 25C, 10s ⁻¹
1a	68.0	53.8	11.0	0.253
1b	55.5	52.6	21.0	0.259
1c	48.0	51.3	32.0	0.303
1d	37.5	50.0	43.0	0.299
1e	30.5	50.0	50.0	0.292
1f	24.4	40.0	60.0	0.190

This example illustrates the assembly of ternary, single phase, aqueous, energy curable, coating compositions at useful viscosities containing a partially water soluble, ethylenically unsaturated oligomer; 15 - 21 wt. % of a water soluble, ethylenically unsaturated, resin ammonium salt; and over a range of 30 - 68 wt. % water. Solution 1f is a comparative example below 25 wt. % water.

14P

5

Example 2

Industrial coatings were prepared using the single phase, aqueous, energy curable, coating compositions described in Examples 1a – 1f after a wetting agent (0.25 g DC-57, a product of Dow Corning, Wildwood, MO) and a photoinitiator (1.0 g) were added to a 50 g aliquot of each composition. In this example, the coatings were applied to a polypropylene substrate (Mobil ASW, Exxon-Mobil Corp., Macedon, NY) using a #3 wire-wound rod at variable rod speeds so as to place a range of wet coating weights on the film surface. The coatings were cured by passing under an ultra-violet lamp yielding a dose of 175 mJ/cm² (two medium pressure Hg lamps at 200 W/in each, 200 fpm on a UV Processor from RPC Industries, Plainfield, IL in air) within five seconds of the wet application. The resulting physical property and film performance data were measured for each coating after conditioning the film at 75 F and 48 % RH for one day.

Water and alcohol or solvent (more specifically methylethylketone or MEK) rubs were determined by wetting the cured coated substrate with water or MEK and employing light finger pressure to rub (back and forth is one rub cycle) the coating off the substrate until a break-through to the original substrate surface is detected. The number of rub cycles required for break through was then recorded. Coating gloss was measured at a 60-degree angle using a calibrated micro-gloss meter (type DIN Geoprot 4501, available from BYK Gardner). Scratch resistance was determined by the Hoffman method using the Modified Hoffman Scratch-Hardness Tester (SG-1610-M, available from Gardner Laboratory, Bethesda Maryland). The number reported is the mass bearing on the metal cuticle that first breaks through the coating to expose the base.

The coating weight was determined gravimetrically by the difference in weight between a 10 cm x 10 cm piece cut from the coated area and an identical size piece cut from a similar area of uncoated stock. Each attribute reported in Table 2 is normalized to 2.4 g/sqm dry coating weight by interpolation of the raw data as a function of coating weight.

Table 2

Example	Viscosity (Pa.s.)	Gloss (%)	Scratch (g)	Water Rub	MEK Rub
1a	0.253	83	100	16	12
1b	0.258	83	275	22	14
1c	0.303	96	325	26	16
1d	0.299	89	400	18	16
1e	0.292	85	50	16	16

11	0.190	80	25	13	10
----	-------	----	----	----	----

5

This example shows a strong peak in mechanical properties at compositions with 35 – 50 wt. % water not anticipated by the literature. The increase in mechanical strength from 1a to 1c is most likely the result of an increase in acrylate molar concentration, but the subsequent falloff toward lower water content is a specific rate and extent of cure effect of the solvent. Thus we prefer water at a higher level than would be suggested to be advantageous based on the literature.

Example 3

To a water insoluble, ethylenically unsaturated oligomer (11 g, Laromer 8945) was added a partially water soluble, ethylenically unsaturated, acrylate-functional oligomer (47 g, Laromer 8765) and a water soluble, ethylenically unsaturated, resin ammonium salt (42 g, resin concentrate containing 39 wt. % resin solids in water and neutralized with ammonia to pH 6.5, as described in PCT International Patent Application WO 99/19369).

This example illustrates the assembly of a quaternary, single phase, aqueous, energy curable, coating composition containing a water insoluble, ethylenically unsaturated oligomer; a partially water soluble, ethylenically unsaturated oligomer; with only 16.4 wt. % of a water soluble, ethylenically unsaturated, resin ammonium salt; and 26 wt. % water.

25

Example 4

To the aqueous resin salt described in co-pending U.S. Patent Application USSN _____ (58.0 g, resin concentrate containing 41.5 wt. % resin solids in water, amine-neutralized (Sun 924-1069, of Sun Chemical Corporation, Fort Lee, NJ) to pH 6.5) was added a partially water soluble, ethylenically unsaturated oligomer (42.0 g, Laromer 8765).

This example illustrates the assembly of a ternary, single phase, aqueous, energy curable, coating composition containing 24 wt. % of a partially water soluble, ethylenically unsaturated, resin amine salt, a partially water soluble, ethylenically unsaturated oligomer, and 34 wt. % water.

35

Example 5

To the aqueous resin salt described in co-pending U.S. Patent Application USSN _____ (58.0 g, resin concentrate containing 41.5 wt. % resin solids in water,

C-504

PATENT APPLICATION

5 amine neutralized (Sun 924-1069, of Sun Chemical Corporation, Fort Lee, NJ) to pH 6.5) was added a partially water soluble, ethylenically unsaturated oligomer (42.0 g, Laromer 8765). To this mixture is added a photoinitiator (3.0 g, Irgacure 2959, Irgacure is a trademark and commercially available product of Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY). The mixture was then stirred until the photoinitiator dissolved.

10 This example illustrates the assembly of a ternary, single phase, aqueous, energy curable, coating composition containing 24 wt. % of a partially water soluble, ethylenically unsaturated, resin amine salt, a partially water soluble, ethylenically unsaturated oligomer, 31 wt. % water and a photoinitiator.

15

Example 6

To a water soluble, ethylenically unsaturated, resin salt (51.3 g, a resin concentrate containing 39 wt.% resin solids in water and neutralized with ammonia to pH 8.5 and described in PCT International Patent Application WO 99/19369) was added a partially water-soluble, acrylate-functional oligomer (32.0 g, Laromer 8765), and water
20 (16.7 g). To this mixture was added a photoinitiator (3.0 g, Irgacure 2959), and the mixture was stirred until the photoinitiator dissolved.

This example illustrates the assembly of a ternary, single phase, aqueous, energy curable, coating composition containing 19.5 wt. % of a water-soluble, ethylenically unsaturated, resin ammonium salt, a partially water soluble, ethylenically
25 unsaturated oligomer, 47 wt. % water and a photoinitiator.

Example 7

To the aqueous resin salt described in PCT International Patent Application WO 99/19369 (85.1 g, a resin concentrate containing 39 wt.% resin solids in water and
30 neutralized with ammonia to pH 6.5) was added water (41.9 g).

This example illustrates the assembly of a binary, single phase, aqueous, energy curable, coating composition containing a water soluble, ethylenically unsaturated resin and 74 wt. % water.

35

Example 8

To the aqueous, resin salt described in PCT International Patent Application WO 99/19369 (85.1 g, a resin concentrate containing 39 wt.% resin solids in water and neutralized with ammonia to pH 6.5) was added water (41.9 g). To this mixture a photoinitiator (3.0 g, Irgacure 2959) was added, and the mixture stirred until the

C-504

PATENT APPLICATION 143

5 photoinitiator dissolved.

This example illustrates the assembly of a binary, single phase, aqueous, energy curable, coating composition containing a water soluble, ethylenically unsaturated resin, 72 wt. % water, and a photoinitiator.

10

Example 9

Industrial coatings were prepared using the single phase, aqueous, energy curable, coating compositions described in Examples 1 to 8 after a wetting agent (0.5 g DC-57, a product of Dow Corning, Wildwood, MO) was added to each coating composition. In this example, the coatings were applied to the substrate using a #3 wire-wound rod then cured on the substrate surface using either an electron beam with 3 Mrad dose at 175 kV (AEB Lab 105 from Advanced Electron Beam, Inc., Wilmington, MA under nitrogen at less than 100 ppm oxygen), or an ultra-violet lamp with 175 mJ/cm² dose (two medium pressure Hg lamps at 200 W/in each, 200 fpm on a UV Processor from RPC Industries, Plainfield, IL in air). The resulting physical property and film performance data was measured for each coating after conditioning the film at 75 F and 48 % RH for one day.

Coating adhesion was measured by taking a convenient length of 600 or 610 tape (available from 3M Co., St Paul, MN) and laminating the tape to the cured surface under finger pressure then lifting the tape from the surface in one rapid motion. A coating was rated "pass" when the coating remained completely intact and adhered to the substrate. A coating was rated a "fail" when damage to the coating or any removal occurred.

For comparison of the impact of the pre-drying method on the coating properties coating examples 1c, 3, 4, 5, and 6 were first applied and cured in less than 15 sec from application (without pre-drying) and then applied, dried in air for an hour at 40 C, and cured under identical power settings (after pre-drying). The results of the performance tests for each coating are described in Table 3.

Table 3

Example	System	Cure Method	Substrate	Pre-drying Method	Viscosity (Pa.s.)	Water Rubs	MEK Rubs	60 DEG Gloss	Adhesion 610 Tape	Adhesion 600 Tape
1c	Ternary	EB	Coated PP ¹	No	0.31	30	19	91	pass	pass
3	Quaternary	EB	Cardboard ²	No	0.32	36	18	83	pass	fail
4	Ternary	EB	Paper ³	No	0.48	60	29	85	pass	pass
5	Ternary	UV	Paper ⁴	No	0.44	81	26	88	pass	pass
6	Ternary	UV	Coated PP ⁵	No	0.34	20	21	83	pass	fail
7	Binary	EB	Coated PP ⁵	No	0.21	40	8	80	pass	fail
8	Binary	UV	Coated PP ⁵	No	0.21	38	6	78	pass	fail
1c	Ternary	EB	Coated PP ¹	Yes	0.31	9	2	88	fail	fail
3	Quaternary	EB	Cardboard ²	Yes	0.32	18	9	80	fail	fail
4	Ternary	EB	Paper ³	Yes	0.48	27	17	77	fail	fail
5	Ternary	UV	Paper ⁴	Yes	0.44	21	14	86	pass	fail
6	Ternary	UV	Coated PP ⁵	Yes	0.34	8	8	83	pass	fail

¹ saran coated polypropylene, Mobil ASW, available Exxon-Mobil Corp., Macedon, NY

² uncoated cardboard, Leneta Form N2A-Opady, available Leneta Co., Mahwah, NJ

³ clay coated paper, #90 SAPPI, available Sappl Fine Paper N.A., 60 Warren Co, Boston, MA

⁴ clay coated paper, #23 Strathmore, available Strathmore Papers, East Granby, CT

⁵ saran coated polypropylene, Mobil ASW, printed with Sun OP Lam, available Sun Chemical Corporation, Fort Lee, NJ

This example further demonstrates the improvement in cure-related properties when water remains in the coating at the point of cure. Gravimetric measurements indicate that this retained water is typically 15 wt. % of the coated dry weight (or approximately 1/3 of the coated water in Example 1c) at the exit from the photoreactor in the example without pre-drying. Drying in this instance is accomplished as an indirect result of the heat from the UV lamps and/or the by the nitrogen inerting in the case of electron beam curing. In the pre-dried example from 1c, less than 1 % of the coated water was detected. Clearly, drying before curing as taught in the prior art is inferior in these examples.

Example 9 also demonstrates the high water resistance provided by orientation of hydrophobic ester functions even though most of the components of the coating are water-soluble. This is achieved equally well with UV light or electron beam initiation and over plastic, paper, or cardboard. The coatings over paper are generally more water-resistant than those over plastic as water has permeated the backing. Post-heating or simply longer storage at ambient conditions further increases the water-resistance of the coatings on plastic. But it is important to note that none of the examples in Table 2 block in a high humidity test, and we have routinely wound up long runs of these coatings on plastic without blocking.

145

5

Example 10

To a pigment (26.0 g, Clariant GDR Pigment Yellow 11-1025, Clariant is a trademark of Clariant Corporation, Coventry, Rhode Island) was added a water-soluble, ethylenically unsaturated, resin salt prepared as described in co-pending U.S. Patent Application USSN _____ (22.0 g, resin concentrate containing 41.5 wt. % resin solids in water, amine-neutralized (Sun 924-1069, of Sun Chemical Corporation, Fort Lee, NJ) to pH 6.5), a polymeric hyperdispersant (12.5 g, Solsperse 41090, Solsperse is a trademark and commercially available product of Aecle Corporation, Blackly, Manchester, England), and ammonia (1.0 g, 30% NH₄OH). Next, a silicone defoamer was added (0.5 g, BYK 019, BYK is trademark and commercially available product of BYK Chemie GmbH, Wesel, Germany) along with partially water soluble, acrylate functional oligomers (18.0 gm, Laromer 8765 and 4.0 gm, Sartomer SR 344), and water (16.0 g). The resulting composition was dispersed for 1 hour with a Cowles blade mixer, operating at 2000 rpm, then transferred and dispersed in an Eiger 'Mini' MK II media mill, operating at 5000 rpm, until full color strength was achieved (Eiger is a trademark and commercially available product of Eiger Machinery Corporation, Mundelein, IL).

This example illustrates the assembly of a printing ink concentrate (pigment dispersion or base) suitable for letting down or blending into (i.e. manufacturing) a printing ink product comprised of a pigment dispersed in a ternary, single phase, aqueous, energy curable composition containing 12.7 wt. % of a water soluble, ethylenically unsaturated resin salt, a partially water soluble oligomer, and 51 wt. % water in the vehicle.

Example 11

To the printing ink concentrate prepared in Example 10 (49.0 g) was added a partially water soluble, acrylate-functional oligomer (44.0 g, Laromer 8765), a silicone flow additive (1.0 g DC 57), and water (6.0 g). The resulting printing ink was stirred to uniformity with a Cowles blade mixer, operating at 1000 rpm, for 30 minutes.

This example illustrates the assembly of a ternary, single phase, aqueous, printing ink suitable for flexographic printing comprised of the ink concentrate prepared in Example 10, a partially water-soluble oligomer, and 28 wt. % water in the vehicle.

C-504

PATENT APPLICATION

146

5

Example 12

The printing ink prepared in Example 11, having a viscosity of 0.625 Pas at a shear rate of 100s^{-1} , was printed on a pre-treated, low-density polyethylene substrate with a Chesnut flexographic/gravure printing press equipped with a 600 lines/inch anilox and an enclosed, doctor-bladed chamber (Chesnut is a trademark and commercially available product of W.R. Chesnut Engineering Inc., Fairfield, NJ). The printing plate used was DuPont's Cyrel photopolymer flexographic plate (Cyrel is a trademark and commercially available product of DuPont Company, Wilmington, DE). A printing press speed of 150 feet per minute (fpm) was used. The printed product was cured with an ESI electron beam cure unit (Reference No. EC300-45-1050) operating at a dose rate of 2.5 Mrads and 125kV and an oxygen level of 200 ppm (ESI is a trademark of Energy Sciences, Inc. Wilmington, MA). The printed product contained an odor free, glossy ink film having a print density of 0.97 with an alcohol rub resistance of 24 alcohol rubs. The ink film had 100 percent tape adhesion with Scotch 600 tape (Scotch 600 is a trademark and commercially available product of the 3M Company, St. Paul, MN).

20

Example 13

To the printing ink prepared in Example 11 was added a photoinitiator (4.0 g. Irgacure 500).

This example illustrates the assembly of a ternary, single phase, aqueous, printing ink suitable for flexographic printing comprised of the ink concentrate prepared in Example 10, a partially water-soluble oligomer, a photoinitiator, and 27 wt. % water in the vehicle.

Example 14

The printing ink prepared in Example 13 was printed on a substrate with a flexographic /gravure printing press, as described in Example 12, then cured with a Fusion F600 curing system operating at 300 Watts/inch (Fusion F600 is a trademark and commercially available product of Fusion UV Systems, Inc., Gaithersburg, MD) at 150 fpm. The printed product contained a glossy ink film having a print density of 0.96 and an alcohol solvent (MEK) rub resistance of 20 alcohol rubs. The ink film had 100 percent tape adhesion with Scotch 600 tape.

Example 15

To the printing ink concentrate prepared in Example 10 (30.0 g) was added a

147

- 5 water soluble, ethylenically unsaturated, resin salt, prepared as described in co-pending U.S Patent Application: USSN _____ (10.0 g, resin concentrate containing 41.5 wt. % resin solids in water, amine-neutralized (Sun 924-1069, of Sun Chemical Corporation, Fort Lee, NJ) to pH 6.5), a partially water soluble, ethylenically unsaturated oligomer (30.0 g, Sartomer SR 344), a silicone wetting agent (1.0 g, DC57), a
10 photoinitiator (4g, Irgacure 2959) and water (25.0 g). The mixture was stirred with a Cowles blade mixer, operating at 1000 rpm, for 30 minutes, until the photoinitiator dissolved.

- This example illustrates the assembly of a ternary, single phase, aqueous, printing ink suitable for gravure printing comprised of the ink concentrate prepared in
15 Example 10, a water soluble, ethylenically unsaturated, resin salt, a partially water-soluble, ethylenically unsaturated oligomer, a photoinitiator, and 44 wt. % water in the vehicle.

Example 16

- 20 The printing ink prepared in Example 15, having a viscosity of 37.1 mPas at a shear rate of $20s^{-1}$ at 25 degrees C, was used to print by direct gravure. The printing ink exhibited Newtonian flow behavior over a wide range of shear rates, i.e. $20s^{-1}$ to $2000s^{-1}$ which indicated its suitability for transfer from the small volume gravure cells of a gravure cylinder directly to a substrate. The printing ink was printed on a pre-treated,
25 low-density polyethylene substrate using a handproofers equipped with a 150 lines per inch gravure cylinder. The printed product was cured with a medium pressure mercury lamp delivering a dose of 180 mJ/cm^2 in the RPC Industries laboratory UV processor. The printed product demonstrated a glossy ink film having a print density of 1.38 and 100 percent tape adhesion with Scotch 600 tape.

30

Example 17

- To the printing ink concentrate prepared in Example 10 (10.0 g) was added a water soluble, ethylenically unsaturated, resin salt (10.0 g, resin concentrate containing 39 wt.% resin solids in water and neutralized with ammonia to pH 6.5, as
35 described in PCT International Patent Application WO 99/19369), a partially water-soluble, ethylenically unsaturated oligomer (30.0 g, Sartomer SR 344), a silicone additive (0.5 g, DC-57), a photoinitiator (4g, Irgacure 2959), and water (45.5 g). The mixture was stirred with a Cowles blade mixer, operating at 1000 rpm, for 30 minutes.

This example illustrates the assembly of a ternary, single phase, aqueous,

- 5 printing ink suitable for ink-jet printing comprised of the ink concentrate prepared in Example 9, a water soluble, ethylenically unsaturated resin salt (neutralized with ammonia), a partially water soluble, ethylenically unsaturated oligomer, a photoinitiator, and 60 wt. % water in the vehicle. 148

10

Example 18

- The printing ink prepared in Example 17, having a viscosity of 17.1 mPas at a shear rate of 100s^{-1} at 25 degrees C, was used to print. The printing ink exhibited Newtonian flow behavior over a wide range of shear rates, i.e. 1s^{-1} to 1000s^{-1} which indicated its suitability for jetting through the small nozzles of an industrial piezo electric ink-jet head such as that supplied by Spectra, Inc. of Hanover, NH or Xaar, plc of Cambridge, UK. The printing ink was applied to a pre-treated, low-density polyethylene (LDPE) substrate with a 12 micron square bar applicator to simulate a jetted film and cured with an AEB Lab 105 electron beam curing unit at a dose of 3.0 mRads and an oxygen level of 200 ppm at 100 kV and 75 meters. The printed product contained a glossy ink film having a print density of 1.98 and 100 percent tape adhesion with Scotch 600 tape.

Example 19

- To a pigment (5.0 g, Sunfast Blue 15:3 249-1275, Sunfast is a trademark of Sun Chemical Corporation, Fort Lee, NJ) was added a water soluble, ethylenically unsaturated, resin salt neutralized with ammonia to pH 6.5 (13.5 g, described in PCT International Patent Application WO 99/19369), water (77.5 g) and a photoinitiator (4.0 g, Irgacure 2959). The resulting composition was dispersed for 1 hour with a Cowles blade mixer, operating at 2000 rpm, then transferred and dispersed in an Eiger 'Mini' MK II media mill, operating at 5000 rpm, until full color strength was achieved.

- This example illustrates the assembly of a binary, single phase, aqueous, energy curable, printing ink suitable for ink-jet printing containing a colorant, a water soluble, ethylenically unsaturated, resin salt (neutralized with ammonia), a photoinitiator, and 90 wt. % water in the vehicle.

35

Example 20

- The printing ink prepared in Example 19, having a viscosity of 14.2 mPas at a shear rate of 100s^{-1} at 25 degrees C, was used to print. The printing ink exhibited Newtonian flow behavior over a wide range of shear rates, i.e. 1s^{-1} to 1000s^{-1} which

5 indicated its suitability for jetting through the small nozzles of an industrial piezo electric
ink-jet head such as that supplied by Spectra, Inc. of Hanover, NH or Xaar plc of
Cambridge, UK. The printing ink was applied to a pre-treated, low-density polyethylene
(LDPE) substrate with a 12 micron square bar applicator to simulate a jetted film and
cured with a medium pressure mercury lamp operating at a dose of 180 mJ/cm² with the
10 RPC Industries UV processor. The printed product contained an ink film having a print
density of 2.26.

Example 21

To a pigment (12.5 g, Clariant GDR Pigment Yellow 11-1025) was added a water
15 soluble, ethylenically unsaturated, resin salt prepared as described in co-pending U.S.
Patent Application USSN _____ (38 g) and a pigment dispersant (6.2 g,
Solsperse 41090) and talc (2.5 g). Next, a rheology-modifying silica (7.5 g, Cabosil M5,
Cabosil is a trademark of Cabot Corporation, Billerica MA) and partially water soluble,
acrylate-functional oligomers (27.4g, Laromer 8765 and 6.0g, Sartomer SR344) were
20 added. The mixture was dispersed for 1 hour with a Cowles blade mixer, operating at
2000 rpm then transferred to and dispersed with a water-cooled, three-roll mill until full
color strength was achieved.

This example illustrates the assembly of a ternary, single-phase, aqueous,
printing ink suitable for waterless offset printing comprised of a colorant, a water-
25 soluble, ethylenically-unsaturated, resin salt; partially water-soluble, ethylenically-
unsaturated oligomers; and 48 wt. % water in the vehicle.

Example 22

The printing ink prepared in Example 21 (0.116 oz.), having a tack of 25 at 1200
rpm as measured with a Thwing-Albert Inkometer Model 106 (Thwing-Albert is a
30 trademark of Thwing-Albert instrument Company, Philadelphia, PA) was applied to a
cardboard substrate (Leneta Form N2A, Leneta is a trademark of The Leneta Company,
Mahwah, NJ) and cured with an AEB Lab 105 electron beam curing unit at a dose of 3.0
mRads and an oxygen level of 200 ppm at 100 kV and 75 meters per minute. The
printed product contained a glossy ink film having a print density of 1.02.

35

Example 23

To an ethylenically unsaturated, resin salt prepared using an ethylenically
unsaturated, amine functional oligomer (10 g, Laromer PO 94F) and an ethylenically
unsaturated, acid-functional compound (5 g, Itaconic acid, commercially available from

5 Aldrich Chemical, Milwaukee, WI) was added a water-soluble, ethylenically unsaturated oligomer (55 g, Laromer 8765) and water (30 g).

This example illustrates the assembly of a ternary, single phase, aqueous, coating composition comprised of a 15 wt. % ethylenically unsaturated, resin salt (prepared from a basic resin neutralized with acid), a water soluble, ethylenically
10 unsaturated oligomer, and 30 wt. % water.

Example 24 (Comparative)

To a water soluble, ethylenically unsaturated resin (51.3 g, 924-1049 resin concentrate containing 39 wt. % resin solids in water and neutralized with ammonia to a
15 pH of 6.5, described in PCT Published Patent Application WO 99/19369) was added a partially water soluble, ethylenically unsaturated oligomer (32g, Laromer 8765) and water (15.5 g). The pH of this mixture was adjusted to 4.5 by adding concentrated HCl (1.2 g). To the resulting inhomogeneous mixture was added a wetting agent (0.5 g DC-57). This mixture was blended with a Cowles mixer producing a poorly emulsified liquid
20 having a viscosity of 100 cP.

This example illustrates the assembly of a ternary, two phase, aqueous, energy curable composition containing a partially water soluble oligomer, a water soluble, ethylenically unsaturated, polymeric, solubilizing resin having only partially neutralized acid groups and acrylate groups, and 48 wt. % water, but at too low a pH to allow
25 incorporation of the resin into a single, aqueous phase.

Example 25 (Comparative)

A portion of the resulting emulsified liquid prepared in Example 24 was coated
30 (using a #3 wire-wound rod) on saran-coated Mobil ASW polypropylene and immediately cured by electron beam at a dose of 3.0 Mrad and in an atmosphere containing 100 ppm oxygen.

Example 26 (Comparative)

35 To the remainder of the emulsified liquid prepared in Example 24 was added a photoinitiator (3 g, Igracure 2959) and the resulting mixture was further mixed with a Cowles to form an emulsified liquid. A portion of the emulsified liquid was coated (using a #3 wire-wound rod) on a solvent-inked, saran-coated, Mobil ASW polypropylene and immediately cured by ultraviolet radiation at a dose of 175 mJ/cm², under an ambient
40 oxygen atmosphere.

5

Example 27 (Comparative)

To the coating composition prepared in Example 7 (65 g) was added a partially water soluble, ethylenically unsaturated oligomer (35 g, Laromer 8765). The resulting composition was mixed to yield a coating liquid that slowly phase-separated.

10

This example illustrates the assembly of a ternary, two phase, aqueous, energy curable composition containing a partially water soluble oligomer, a water soluble, ethylenically unsaturated, polymeric, solubilizing resin having only partially neutralized acid groups and acrylate groups at a pH of 6.5 and water at a ratio where the oligomer could not be incorporated into a single phase composition.

15

Example 28 (Comparative)

A portion of the blended liquid prepared in Example 27 was coated (using a #3 wire-wound rod) on uncoated card stock (Leneta Form N2A-Opacity, manufactured by Leneta Company, 15 Whitney Rd., Mahwah, NJ) and immediately cured by electron beam at a dose of 3.0 Mrad under an atmosphere containing 100 ppm oxygen.

20

Example 29 (Comparative)

To the remaining portion of the liquid prepared in Example 28 was added photoinitiator (3.0 g, Irgacure 2959). The resulting coating mixture was mixed to form a uniform dispersion. The liquid was then coated (using a #3 wire-wound rod) on uncoated card stock (Form N2A-Opacity) and cured by ultraviolet radiation at a dose of 175 mJ/cm² under an ambient oxygen atmosphere.

25

Example 30

The results of the performance tests for each comparative coating are described in Table 4 along with the two inventive samples repeated from earlier Tables to which they most directly compare.

30

Table 4

Example	System	Phase Condition	pH	Cure Method	Substrate	Viscosity (Pa.s.)	Water Rubs	MEK Rubs	60 DEG Gloss	Adhesion 610 Tape	Adhesion 600 Tape
1c	Ternary	Single-phase	6.5	EB	Coated PP ¹	0.31	30	19	91	pass	pass
24	Ternary	Two-phase	4.5	EB	Coated PP ¹	0.11	10	2	60	fail	fail
27	Ternary	Two-phase	6.5	EB	Cardboard ²	0.15	8	7	82	pass	fail

6	Ternary	Single-phase	8.5	UV	Coated PP ¹	0.34	20	21	83	pass	fail
26	Ternary	Two-phase	4.5	UV	Coated PP ¹	0.11	12	3	73	fail	fail
29	Ternary	Two-phase	6.5	UV	Cardboard ²	0.15	7	9	71	pass	fail

¹ aaron coated polypropylene, Mobil ASW, available Exxon-Mobil Corp., Macdon, NY

² uncoated cardboard, Leneta Form N2A-Cpacity, available Leneta Co., Mahwah, NJ

³ clay coated paper, #50 SAPP, available Sappi Fine Paper N.A., SD Warren Co. Boston, MA⁴ clay coated paper, #23

Strathmore, available Strathmore Papers, East Granby, CT

⁵ aaron coated polypropylene, Mobil ASW, printed with Sun OP Lam, available Sun Chemical Corporation, Fort Lee, NJ

5

This example illustrates that a single phase composition is superior to a multi-phase composition even when the components and methods of cure are the same. Example 24 differs from Example 1c (and 26 from 6) by 2 pH units (or $10 \times 10^{-4.6}$ hydrogen ion concentration) which affects the resin solubility. And Example 27 differs from Example 1c (and 29 from 6) by a small increase in the proportion of the more reactive (partially water-soluble oligomeric) component to a point just to the left of the cloud point curve in a diagram not unlike Figure 1. The two phase, comparative examples show, both in gloss and mechanical rub resistance, that they are less coherent than their single phase counterparts.

15

Those skilled in the art having the benefit of the teachings of the present invention as hereinabove set forth, can effect numerous modifications thereto. These modifications are to be construed as being encompassed within the scope of the present invention as set forth in the appended claims.

20

CLAIMS

5 What is claimed is:

1. An energy curable aqueous composition comprising:
(a) water;
(b) an ethylenically unsaturated oligomer; and
10 (c) an ethylenically unsaturated resin containing neutralized acidic or basic functional groups;
wherein the resulting composition is a single phase composition.
2. The composition of Claim 1 wherein the oligomer is partially water soluble.
- 15 3. The composition of Claim 1 wherein the oligomer is water insoluble.
4. The composition of Claim 1 wherein the oligomer is a mixture of a partially water soluble oligomer and a water insoluble oligomer.
- 20 5. The composition of Claim 2 wherein the partially water soluble oligomer is selected from the group consisting of an acrylate oligomer, a methacrylate oligomer, and combinations thereof.
- 25 6. The composition of Claim 5 wherein the acrylate oligomer and methacrylate oligomer respectively contain more than one acrylate and more than one methacrylate functional groups.
- 30 7. The composition of Claim 5 wherein the acrylate oligomer is selected from the group consisting of epoxy acrylate, polyether acrylate, polyester acrylate, polyurethane acrylate, polyol acrylates, melamine acrylate, ethoxylated trimethanolpropane acrylate, ethoxylated di(trimethanolpropane) acrylate, ethoxylated pentaerythritol acrylate, ethoxylated dipentaerythritol acrylate, ethoxylated neopentaglycol acrylate, ethoxylated propylene glycol acrylates, and
35 polyethylene glycol diacrylate; and the methacrylate oligomer is selected from the group consisting of: epoxy methacrylate, polyether methacrylate, polyester methacrylate, polyurethane methacrylate, polyol methacrylates, melamine methacrylate, ethoxylated trimethanolpropane methacrylate, ethoxylated

- 5 di(trimethanolpropane) methacrylate, ethoxylated pentaerythritol methacrylate, ethoxylated dipentaerythritol methacrylate, ethoxylated neopentaglycol methacrylate, ethoxylated propylene glycol methacrylates, and polyethylene glycol dimethacrylate. 154
- 10
8. The composition of Claim 7 wherein the acrylate and methacrylate oligomers are epoxy acrylate and epoxy methacrylate, respectively.
9. The compositions of Claim 3 and Claim 4 wherein the water insoluble oligomer is selected from the group consisting of epoxy acrylate, polyether acrylate, polyester acrylate, polyurethane acrylate, polyol acrylates, propylene glycol acrylates; alkanediol acrylates, trimethylol propane acrylates, glycerolpropoxy acrylates, pentaerythritol acrylates, neopentaglycol acrylates; and the methacrylate oligomer is selected from the group consisting of: epoxy methacrylate, polyether methacrylate, polyester methacrylate, polyurethane methacrylate, polyol methacrylates, propylene glycol methacrylates; alkanediol methacrylates, trimethylol propane methacrylates, glycerolpropoxy methacrylates, pentaerythritol methacrylates, neopentaglycol methacrylates.
10. The composition of Claim 1 wherein the ethylenically unsaturated resin contains acrylic-functional groups, methacrylic-functional groups or a combination thereof.
11. The composition of Claim 1 wherein the ethylenically-unsaturated resin contains carboxylic acid functional groups.
12. The composition of Claim 1 wherein the ethylenically unsaturated resin is selected from a group of polyester, polyurethane, polyacrylic, polyvinyl, polyurea, polyamid, polyol, polycarboxylic acid, polystyrene/maleic anhydride copolymer, or copolymers thereof.
13. The composition of Claim 1 wherein the water soluble ethylenically unsaturated resin is a styrene/maleic anhydride copolymer, partially esterified with a hydroxy alkyl acrylate or methacrylate functional group.

155

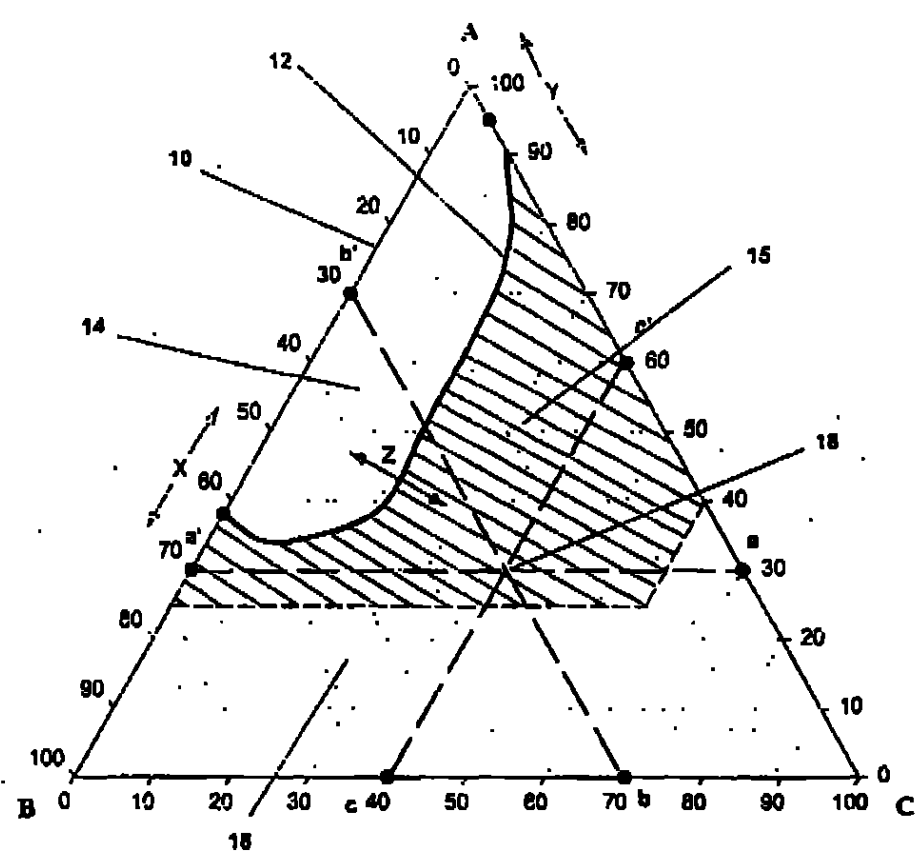
- 5 14. The composition of Claim 13 wherein the partially esterified styrene/maleic anhydride copolymer is further esterified with an alcohol.
- 10 15. The composition of Claim 11 wherein the carboxylic acid functional groups are neutralized with a neutralizing agent or mixture of neutralizing agents.
16. The composition of Claim 15 wherein the neutralizing agent is selected ammonia, amines, alkali metal hydroxides or a mixture thereof.
- 15 17. The composition according to Claim 11, wherein the ethylenically unsaturated resin has an acid number greater than 80 and a weight average molecular weight between 1,000 and 100,000 daltons.
- 20 18. The composition of Claim 1 wherein the functional groups contained by the water soluble, ethylenically unsaturated resin are amino basic groups neutralized with an acid.
19. The composition of Claim 1 further comprising a free-radical photoinitiator.
- 25 20. The composition of Claim 1 wherein water is greater than 25 wt. %.
21. The composition of Claim 1 wherein the ethylenically unsaturated resin containing neutralized acidic or basic functional groups is less than 60% wt. %.
- 30 22. The composition of Claim 21 wherein water is greater than 25 wt. %.
23. An energy curable, aqueous composition comprising:
- 35 (a) water; and
- (b) an ethylenically unsaturated resin containing neutralized acidic or basic functional groups;
- wherein the composition is a single phase composition.
24. The composition of Claim 23 wherein the water greater than 26 wt. %.

- 5
25. The composition of Claim 23 wherein the ethylenically unsaturated resin contains acrylic-functional groups, methacrylic-functional groups or a combination thereof.
- 10
26. The composition of Claim 23 wherein functional groups contained by the resin are carboxylic acid functional groups.
- 15
27. The composition of Claim 23 wherein the water soluble, ethylenically unsaturated resin is a styrene/maleic anhydride copolymer, partially esterified with a hydroxy alkyl acrylate or methacrylate group.
- 20
28. The composition of Claim 27 wherein the partially esterified styrene/maleic anhydride copolymer is further esterified with an alcohol.
29. The composition of Claim 26 wherein the carboxylic acid functional groups are neutralized with a neutralizing agent or a mixture of neutralizing agents.
- 30
30. The composition of Claim 29 wherein the neutralizing agent is selected from alkali metal hydroxides, ammonia, amines or a mixture thereof.
- 25
31. The composition of Claim 28 wherein the water soluble, ethylenically unsaturated resin has an acid number greater than 80 and a weight average molecular weight between 1,000 and 100,000 daltons.
- 30
32. The composition of Claim 23 wherein the functional groups contained by the water soluble, ethylenically unsaturated resin are amino basic groups neutralized with an acid.
33. The composition of Claim 23 further comprising a free radical photoinitiator.
- 35
34. An energy curable, aqueous, printing ink composition comprising:
(i) a colorant; and
(ii) an energy curable vehicle made of a single phase, aqueous composition of:
(a) water; (b) an ethylenically unsaturated oligomer; and (c) an ethylenically-unsaturated resin containing neutralized acidic or basic functional groups.

- 5 43. The method of Claim 42 wherein the oligomer is a mixture of a partially water
soluble oligomer and a water insoluble oligomer.
44. The method of Claim 42 wherein the water is greater than 25 wt.%. 157
- 10 45. The method of Claim 42 wherein the ethylenically unsaturated resin containing
neutralized acidic or basic functional groups is less than 60 wt.%. 157
46. The method of Claim 45 wherein water is greater than 25 wt.%. 157
- 15 47. A method for forming an energy cured, water resistant, coating on a substrate
comprising.
(i) applying to a substrate an energy curable, single phase, aqueous
composition having:
(a) water;
20 (b) an ethylenically-unsaturated resin containing neutralized acidic or
basic functional groups; and
(c) optionally, a photoinitiator; and
(ii) subjecting the coated substrate to actinic radiation thereby forming an
energy cured, water resistant coating.
- 25 48. The method of Claim 47 wherein the water is greater than 26 wt.%. 157
- 49 A method for printing using an energy curable, water resistant, printing ink
comprising:
30 (i) applying to a substrate an energy curable composition having a
(a) colorant ;
(b) an energy curable liquid vehicle made of a single phase, aqueous
composition of ethylenically unsaturated oligomer; an ethylenically-
unsaturated resin containing neutralized acidic or basic functional groups;
35 and water,
(c) and optionally containing a photoinitiator; and
(ii) subjecting the substrate to actinic radiation thereby forming an energy cured,
water resistant, printed product.

- 5 50. The method of Claim 49 wherein the oligomer is a mixture of a partially water
soluble oligomer and a water insoluble oligomer. 158
51. The method of Claim 49 wherein the water is greater than 25 wt. %.
- 10 52. The method of Claim 49 wherein the ethylenically unsaturated resin containing
neutralized acidic or basic functional groups is less than 60 wt. %.
53. The method of Claim 52 wherein water is greater than 25 wt. %.
- 15 54. A method for printing using an energy-curable, water-resistant, printing ink
comprising:
(i) applying to a substrate an energy curable composition having a
(a) colorant ;
(b) energy curable liquid vehicle made of a single phase aqueous
20 composition of ethylenically unsaturated resin containing neutralized
acidic or basic functional groups; and water,
(c) and optionally containing a photoinitiator; and
subjecting the substrate to actinic radiation thereby forming an energy cured, water
resistant, printed product.
- 25 55. The method of Claim 54 wherein the water is greater than 26 wt. %.

Figure 1



160

ABSTRACT

5

Single phase, water basec, energy curable compositions and a method of preparing coatings and printing inks from same.

(1)



PCT

 16
 Form PCT/RO/101 (first sheet) (March 2001; reprint July 2003)

REQUEST

The undersigned requests that the present
international application be processed
according to the Patent Cooperation Treaty.

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

 Applicant's or agent's file reference
 (if desired) (13 characters maximum) C-504

 Box No. I TITLE OF INVENTION
 SINGLE PHASE AQUEOUS ENERGY CURABLE COMPOSITIONS

Box No. II APPLICANT

☐ This person is also inventor

Name and address: (Family name followed by given names for a legal entity, full official designation.
The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this
Box is the applicant's State (that is, country) of residence (if no State of residence is indicated below.)

SUN CHEMICAL CORPORATION
 222 Bridge Plaza South
 Fort Lee, New Jersey 07024
 United States of America

 Telephone No.
 201-224-4600

 Facsimile No.
 201-224-2439

Teleprinter No.

Applicant's registration No. with the OI

State (that is, country) of nationality:

US

State (that is, country) of residence:

US

 This person is applicant
 for the purposes of:

☐ all designated
 States

☒ all designated States except
 the United States of America

☐ the United States
 of America only

☐ the States indicated
 in the Supplemental

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given names for a legal entity, full official designation.
The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this
Box is the applicant's State (that is, country) of residence (if no State of residence is indicated below.)

TURGIS, Jean Co
 74 Morse Avenue
 Rutherford, New Jersey 07070
 United States of America

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (if this check-box
 is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the OI

State (that is, country) of nationality:

FR

State (that is, country) of residence:

FR

 This person is applicant
 for the purposes of:

☐ all designated
 States

☐ all designated States except
 the United States of America

☒ the United States
 of America only

☐ the States indicated
 in the Supplemental

☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV 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

☐ common representative

Name and address: (Family name followed by given names for a legal entity, full official designation.
The address must include postal code and name of country.)

PERSLEY, Sidney
 222 Bridge Plaza South
 Fort Lee, New Jersey 07024
 United States of America

 Telephone No.
 201-224-4600

 Facsimile No.
 201-224-2439

Teleprinter No.

Agent's registration No. with the Office

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative has been appointed and the
 space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:
PERSLEY, Sidney
222 Bridge Plaza South
Fort Lee, New Jersey 07024
UNITED STATES OF AMERICA

RECEIVED
06/04/2003
SIDNEY PERSLEY

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

Date of mailing
(day/month/year) 01/08/2003

Applicant's or agent's file reference
C-504

FOR FURTHER ACTION See paragraphs 1 and 4 below

International application No.
PCT/US 03/14293

International filing date
(day/month/year) 06/05/2003

Applicant
SUN CHEMICAL CORPORATION

1. ☒ The applicant is hereby notified that the International Search Report has been established and is transmitted herewith.
Filing of amendments and statement under Article 19:
The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the International Application (see Rule 46):

When? The time limit for filing such amendments is normally 2 months from the date of transmittal of the International Search Report; however, for more details, see the notes on the accompanying sheet.

Where? Directly to the International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.

2. ☐ The applicant is hereby notified that no International Search Report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect is transmitted herewith.

3. ☐ With regard to the protest against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:

☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.

☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. Further action(s): The applicant is reminded of the following:

Shortly after 18 months from the priority date, the International application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the International application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90bis.1 and 90bis.3, respectively, before the completion of the technical preparations for International publication.

Within 19 months from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase until 30 months from the priority date (in some Offices even later).

Within 20 months from the priority date, the applicant must perform the prescribed acts for entry into the national phase before all designated Offices which have not been elected in the demand or in a later election within 19 months from the priority date or could not be elected because they are not bound by Chapter II.

Name and mailing address of the International Searching Authority



European Patent Office, P.O. 5818 Patentaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 851 spo nl.
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Laura Fernández Gómez

NOTES TO FORM PCT/ISA/220

These Notes are intended to give the basic instructions concerning the filing of amendments under Article 19. The Notes are based on the requirements of the Patent Cooperation Treaty, the Regulations and the Administrative Instructions under that Treaty. In case of discrepancy between these Notes and those requirements, the latter are applicable. For more detailed information, see also the PCT Applicant's Guide, a publication of WIPO.

In these Notes, "Article", "Rule", and "Section" refer to the provisions of the PCT, the PCT Regulations and the PCT Administrative Instructions respectively.

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

The applicant has, after having received the international search report, one opportunity to amend the claims of the international application. It should however be emphasized that, since all parts of the international application (claims, description and drawings) may be amended during the international preliminary examination procedure, there is usually no need to file amendments of the claims under Article 19 except where, e.g. the applicant wants the latter to be published for the purposes of provisional protection or has another reason for amending the claims before international publication. Furthermore, it should be emphasized that provisional protection is available in some States only.

What parts of the international application may be amended?

Under Article 18, only the claims may be amended.

During the international phase, the claims may also be amended (or further amended) under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority. The description and drawings may only be amended under Article 34 before the International Examining Authority.

Upon entry into the national phase, all parts of the international application may be amended under Article 28 or, where applicable, Article 41.

When?

Within 2 months from the date of transmittal of the international search report or 16 months from the priority date, whichever time limit expires later. It should be noted, however, that the amendments will be considered as having been received on time if they are received by the International Bureau after the expiration of the applicable time limit but before the completion of the technical preparations for international publication (Rule 48.1).

Where not to file the amendments?

The amendments may only be filed with the International Bureau and not with the receiving Office or the International Searching Authority (Rule 48.2).

Where a demand for international preliminary examination has been filed, see below.

How?

Either by cancelling one or more entire claims, by adding one or more new claims or by amending the text of one or more of the claims as filed.

A replacement sheet must be submitted for each sheet of the claims which, on account of an amendment or amendments, differs from the sheet originally filed.

All the claims appearing on a replacement sheet must be numbered in Arabic numerals. Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively (Administrative Instructions, Section 305(b)).

The amendments must be made in the language in which the international application is to be published.

What documents must/may accompany the amendments?

Letter (Section 305(b)):

The amendments must be submitted with a letter.

The letter will not be published with the international application and the amended claims. It should not be confused with the "Statement under Article 19(1)" (see below, under "Statement under Article 19(1)").

The letter must be in English or French, at the choice of the applicant. However, if the language of the international application is English, the letter must be in English; if the language of the international application is French, the letter must be in French.

NOTES TO FORM PCT/ISA/220 (continued)

165

The letter must indicate the differences between the claims as filed and the claims as amended. It must, in particular, indicate, in connection with each claim appearing in the international application (it being understood that identical indications concerning several claims may be grouped), whether

- (i) the claim is unchanged;
- (ii) the claim is cancelled;
- (iii) the claim is new;
- (iv) the claim replaces one or more claims as filed;
- (v) the claim is the result of the division of a claim as filed.

The following examples illustrate the manner in which amendments must be explained in the accompanying letter:

1. [Where originally there were 48 claims and after amendment of some claims there are 51]:
"Claims 1 to 29, 31, 32, 34, 35, 37 to 48 replaced by amended claims bearing the same numbers; claims 20, 33 and 36 unchanged; new claims 49 to 51 added."
2. [Where originally there were 16 claims and after amendment of all claims there are 11]:
"Claims 1 to 16 replaced by amended claims 1 to 11."
3. [Where originally there were 14 claims and the amendments consist in cancelling some claims and in adding new claims]:
"Claims 1 to 6 and 14 unchanged; claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added." or
"Claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added; all other claims unchanged."
4. [Where various kinds of amendments are made]:
"Claims 1-10 unchanged; claims 11 to 13, 18 and 19 cancelled; claims 14, 16 and 18 replaced by amended claim 14; claim 17 subdivided into amended claims 15, 16 and 17; new claims 20 and 21 added."

"Statement under article 19(1)" (Rule 46.4)

The amendments may be accompanied by a statement explaining the amendments and indicating any impact that such amendments might have on the description and the drawings (which cannot be amended under Article 19(1)).

The statement will be published with the international application and the amended claims.

It must be in the language in which the international application is to be published.

It must be brief, not exceeding 500 words if in English or if translated into English.

It should not be confused with and does not replace the letter indicating the differences between the claims as filed and as amended. It must be filed on a separate sheet and must be identified as such by a heading, preferably by using the words "Statement under Article 19(1)."

It may not contain any disparaging comments on the international search report or the relevance of citations contained in that report. Reference to citations relevant to a given claim, contained in the international search report may be made only in connection with an amendment of that claim.

Consequence if a demand for international preliminary examination has already been filed

If, at the time of filing any amendments under Article 19, a demand for international preliminary examination has already been submitted, the applicant must preferably, at the same time of filing the amendments with the International Bureau, also file a copy of such amendments with the International Preliminary Examining Authority (see Rule 82.2(a), first sentence).

Consequence with regard to translation of the international application for entry into the national phase

The applicant's attention is drawn to the fact that, where upon entry into the national phase, a translation of the claims as amended under Article 19 may have to be furnished to the designated/elected Offices, instead of, or in addition to, the translation of the claims as filed.

For further details on the requirements of each designated/elected Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference C-504	FOR FURTHER ACTION see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, Item 5 below.	
International application No. PCT/US 03/14293	International filing date (day/month/year) 06/05/2003	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 06/05/2002
Applicant SUN CHEMICAL CORPORATION		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 4 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the language, the International search was carried out on the basis of the International application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ the International search was carried out on the basis of a translation of the International application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

b. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the International application, the International search was carried out on the basis of the sequence listing:

☐ contained in the International application in written form.

☐ filed together with the International application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority in written form.

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

☐ the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the International application as filed has been furnished.

☐ the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box I).

3. ☐ Unity of Invention is lacking (see Box II).

4. With regard to the title,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this International search report, submit comments to this Authority.

6. The figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No.

☐ as suggested by the applicant.

☐ because the applicant failed to suggest a figure.

☐ because this figure better characterizes the invention.

☒ None of the figures.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C09D11/00 C09D4/00

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)
IPC 7 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)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WC 99 19369 A (TURGIS JEAN DOMINIQUE ; SUN CHEMICAL CORP (US); ROONEY JOHN (US); LA) 22 April 1999 (1999-04-22) examples 9-12, 14, 15 page 4, line 23-29 page 6, line 24 -page 7, line 21	1-55
X	EP 0 287 019 A (GRACE W R & CO) 19 October 1988 (1988-10-19) claim 2, in particular step (c) example 4, in particular p. 9 l. 35-37 example 5, in particular p. 10 l. 34-36 --- -/-	1-33, 42-48

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in 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 claims 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
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 July 2003

Date of mailing of the international search report

01/08/2003

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.O. 3010 Patentstr. 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel: (+31-70) 340-2040, Telex 31 651 epo nl
 Fax: (+31-70) 340-3010

Authorized officer

Kositzka, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

NO. 6562-7. 25/20
Int. Patent Application No.
PCT/US 03/14293

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 035 574 A (ARAI TOKUJI ; TAKAKI KIYOFUMI (JP); TAKLE BIRGER (NO)) 16 September 1981 (1981-09-16) examples 2-2,3-2 examples 1-3 to 1-6 together with p. 9 l. 1-5	1-33, 42-48

003. 27. 2004 9:17AM

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

W. No. 6532, No. 3, 26, 1999
PCT/US 03/14293

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9919369 A	22-04-1999	CA 2306478 A1	-- 22-04-1999
		EP 1023360 A2	02-08-2000
		WO 9919369 A2	22-04-1999
		US 6559222 B1	06-05-2003
EP 0287019 A	19-10-1988	BR 8801789 A	16-11-1988
		EP 0287019 A2	19-10-1988
		JP 63280245 A	17-11-1988
EP 0035574 A	16-09-1981	JP 56033640 A	04-04-1981
		DE 3070107 D1	21-03-1985
		EP 0035574 A1	16-09-1981
		WO 8100626 A1	05-03-1981
		US 4370403 A	25-01-1983

OCT. 27. 2003 9:18AM

SunChemical

NO. 8582 P. 27 23
Sun Chemical Corporation
222 Bridge Plaza South
Fort Lee NJ 07024
201 224 4600
201 224 4392 Fax

VIA FACSIMILE
41-22-338-7130

October 1, 2003

International Bureau of WIPO,
P.O. Box 18,
1211 Geneva 20,
Switzerland

Re: International Application No. PCT/US03/14293
International Filing Date: May 6, 2003
Our Ref. No. C-504 PCT
Title: Single Phase Aqueous Energy Curable Compositions

Subject: Request to Record Change of Inventor according to Rule 92bis
Section 422.

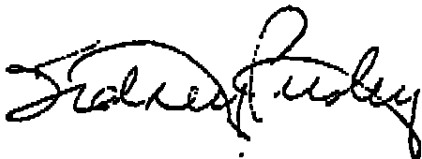
Dear Sir or Madam:

I write to request that your office record a change of inventors by the addition of the following inventor to the application.

ROONEY, John
32 Berkeley Circle,
Basking Ridge, New Jersey 07920
United States of America

Please find the enclosed replacement sheet 3 of the International Application.

Sincerely,



Sidney Persley,
Attorney for Applicants,
Registration No. 34,898
Telephone (201)224-4600 Ext. 278

<http://www.sunchemical.com>

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANTS AND/OR (FURTHER) INVENTORS

If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request

Name and address: (Family name followed by given names; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

YOUNG, Neil
140 Skyline Drive
Oakland, New Jersey 07436
United States of America

This person is:

- ☐ applicant
☒ applicant and inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:

US

State (that is, country) of residence:

US

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States
☐ all designated States except the United States of America
☒ the United States of America only
☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given names; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

LINZER, Volker
417 Seventh Street
Carlsbad, New Jersey 07072
United States of America

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:

US

State (that is, country) of residence:

US

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States
☐ all designated States except the United States of America
☒ the United States of America only
☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given names; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

ROCNEY, John
32 Berkeley Circle
Basking Ridge, New Jersey 07920
United States of America

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:

US

State (that is, country) of residence:

US

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States
☐ all designated States except the United States of America
☒ the United States of America only
☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given names; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only
☐ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States
☐ all designated States except the United States of America
☐ the United States of America only
☐ the States indicated in the Supplemental Box

☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.

CORRECTED VERSION

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
13 November 2003 (13.11.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2003/093378 A1

- (51) International Patent Classification: C09D 11/00, 400 (74) Agent: PERSLEY, Sidney: Sun Chemical Corporation, 222 Bridge Plaza South, Fort Lee, NJ 07024 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US2003/014293 (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) International Filing Date: 6 May 2003 (06.05.2003) (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/380,081 6 May 2002 (06.05.2002) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): SUN CHEMICAL CORPORATION (US/US); 222 Bridge Plaza South, Fort Lee, NJ 07024 (US).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): TURGIS, Jean Do (FR/FR); 74 Morse Avenue, Rutherford, NJ 07070 (US); JONES, Richard, M. (US/US); 161 Greendale Drive, Oakdale, NJ 07438 (US); GAUDL, Kai-Uwe (US/US); 178 Hackensack Street, Woodridge, NJ 07075 (US); LAKSIN, Mikko (US/US); 2278 Redwood Road, Scotch Plains, NJ 07076 (US); CHATTERJEE, Subhankar (US/US); 60 Norma Road, Hampton, NJ 08827 (US); YOUNG, Neil (US/US); 140 Skyline Drive, Oakland, NJ 07436 (US); LINZER, Volker (US/US); 417 Seventh Street, Carlstadt, NJ 07072 (US); ROONEY, John (US/US); 32 Berkeley circle, Basking Ridge, NJ 07920 (US).
- Published:
— with international search report
- (48) Date of publication of this corrected version: 29 April 2004
- (15) Information about Correction:
see PCT Gazette No. 18/2004 of 29 April 2004, Section II
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 2003/093378 A1

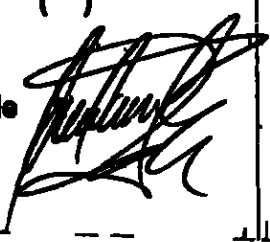
(54) Title: SINGLE PHASE AQUEOUS ENERGY CURABLE COMPOSITIONS

(57) Abstract: Single phase, water based, energy curable compositions and a method of preparing coatings and printing inks from same.

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION	()	()
Indicación de que se solicita la concesión de un patente	()	()
Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
Descripción de la invención	()	()
Dibujos de ser lo pertinente	()	()
Comprobante de Pag de las tasa establecidas.	()	()
COMPLETA ()		
INCOMPLETA ()		
DISEÑO INDUSTRIAL	()	()
Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
Representación gráfica fotográfica del Diseño Industrial muestra del	()	()
Material que incorpora el diseño	()	()
Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()		
INCOMPLETA ()		
ESQUEMA DE TRAZADO	()	()
Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado	()	()
Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()		
INCOMPLETA ()		

Firm Responsable



Fecha

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Rad on 041 2 09 00000000 Folios: 172
Fecha (MM) 2004-11-08 16 33:20
Tramite 01 PCT-PATENT 278 FASE NACI 4 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

2020
Bogotá, D.C.,

Doctor:
DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN
Apoderado
SUN CHEMICAL CORPORATION

Oficio N°
11178

ASUNTO:	Radicación N°	04-112109
	Solicitud internacional	PCT/US2003/014293
	Fecha inicio fase nacional	06/12/2004
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486).

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 03 DIC. 2004.

202057

8-573