



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. **EXPEDIENTE No.**

05-11/222

54. **TÍTULO**

Resinas Naturales Aciladas

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL**

C07C 213/00

71. **SOLICITANTE**

Sen chemical corporation

DOMICILIO

New jersey, USA.

74. **APODERADO**

D. I. a Rodriguez D'Alencar

22. **BOGOTÁ, D. C.,**

NOV. 1/05

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) SOLICITANTE (71)	Nombre: Sun Chemical Corporation Dirección: 222 Bridge Plaza South, Fort Lee, NJ 07024, Estados Unidos Nacionalidad o domicilio: New Jersey, Estados Unidos Lugar de constitución: New Jersey 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°. 86-53 Piso 6 Bogotá D.C. Teléfono: 6181088 Fax: 6350824 E. Mail: info@clarkemodet.com.co		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO: 41.654.882 TP: 20824 CSJ
4) INVENTOR (ES) (72)	Nombre: 1. Gaudi, Kai-Uwe Dirección: 1. Friedrich-Naumann Strasse 39, 16540 Hoehn Neuendorf, Alemania Nacionalidad o Domicilio: 1. Alemán		
5) PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/US2004/012306 Fecha: Abril 21, 2004 Publicación Internacional No. WO 2004/096936 A1 Fecha: Nov. 11, 2004			
6) Título (54) RESINAS NATURALES ACRILATADAS			
7) Clasificación Internacional: C09F 1/04 C09D 11/10, 11/00			
8) PRIORIDAD SI ☒ NO ☐	33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	Estados Unidos	Abril 25, 2003	10/423,400
9) Comprobante de pago N°. 05-82,135 Fecha: Octubre 26, 2005			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina			

10)

ANEXOS

- ☒ 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:

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:

12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA: 
C.C. 41.654.882 de Bogotá TP-20824 CSJ

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

p-694 3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 82,135
FECHA : OCTUBRE 26 DE 2005

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 05111222 00000000 Folios: 30
Fecha (HMD): 2005-11-01 16:41:25
Tramite : 011 PCT-PATENT 329 FASE NACT 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	40241673	25/10/2005	3,910,000.00

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

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1	TRANITES DE SOL. DE PATENTE DE IN
			TOTAL : \$ 443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

(19) World Intellectual Property
Organisation
International Bureau



(43) International Publication Date
11 November 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/096936 A1

(51) International Patent Classification⁷: C09F 1/04,
C09D 11/10, 11/00

(21) International Application Number:
PCT/US2004/012306

(22) International Filing Date: 21 April 2004 (21.04.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10423400 25 April 2003 (25.04.2003) US

(71) Applicant (for all designated States except US): SUN
CHEMICAL CORPORATION [US/US]: 222 Bridge
Plaza South, Fort Lee, NJ 07024 (US).

(72) Inventor: GAUDIN, Kai-Uwe [DE/DE]: Friedrich-Nau-
mann Strasse 39, 16540 Hohen Neuendorf (DE).

(74) Agent: PERSLEY, Sidney; 222 Bridge Plaza South, Fort
Lee, NJ 07024 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AB, AG, AL, AM,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GR, GU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NL, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Euro-
pean (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

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

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 2004/096936 A1

(54) Title: ACRYLATHD NATURAL RESINS

(57) Abstract: A method of acrylating a resin containing one or more hydroxyl functional group and derived from a natural product, comprising preparing a mixture of a hydroxyalkyl acrylate and an isocyanate; and reacting said mixture with said resin.

C-500

PATENT APPLICATION

ACRYLATED NATURAL RESINS**BACKGROUND OF THE INVENTION****Field of the Invention**

This invention relates to methods of acrylating natural resins. The invention also relates to energy curable resin compositions for printing inks.

Description of the Related Art

Resins, derived from natural products for example rosin esters are widely used as printing ink vehicles in flexographic and gravure inks. Maleic modified rosin-esters often exhibit good pigment wetting, gloss retention, color retention and adhesion. These esters are prepared from rosin, maleic anhydride and polyols, as for example glycerol or pentaerythritol. In order to get these materials energy curable, acrylic groups have to be attached to the free hydroxyl groups in the rosin esters. The hydroxyl groups in the resins derived from natural products are often sterically hindered, for example due to the bulky rosin moieties in rosin esters. Therefore, the acrylation with acrylic acid is difficult, since severe reaction conditions are necessary, often causing an undesired polymerization of the acrylic functions at high temperatures, due to their thermal instability. Thus, an introduction of acrylic groups under mild conditions is required.

There are various approaches in literature to introduce resins derived from natural products into energy curable materials. In many publications, the principle is to modify these materials prior to esterification in order to increase the reactivity towards the acrylation agents. Some patents disclose the reaction of a rosin with epoxides, e.g., ethylene oxide and subsequent reaction with acrylic acid. Another patent describes the reaction of fumarated rosin with glycidyl acrylate (JP A-591701650). These products are normally low molecular weight compounds. Yet another publication describes the esterification of fumarated rosin esters with hydroxyethyl acrylate at high temperatures above 200°C. (WO 87/04448, see Examples 3 and 6). At that temperature, there is a high risk of polymerization of acrylated functions even in the presence of an inhibitor.

Japanese Patent Application S58-160313 discloses a photosetting resin that is composed of a disproportionated rosin-modified urethanated unsaturated resin containing as binder components (1) 100 weight parts of a disproportionated rosin with an abietic acid content

of 1% (wt%; the same applies hereinafter) or less, (2) 20 to 100 weight parts polyvalent isocyanate, and (3) 10 to 60 weight parts polyfunctional alcohol, having one or more polymerizable unsaturated groups per molecule, and having a hydroxyl value of no more than 80. A reactive diluent such as a (meth)acryloyl compound (which indicates meth and/or acryloyl compounds) or a vinyl group-containing compound can be added.

Japanese Patent Application S58-160313 also discloses a reaction scheme used in forming the photosetting resin by simultaneously or successively esterifying a specified amounts of a disproportionated rosin, a non-resin carboxylic acid and a polyfunctional alcohol. This is followed by a urethanation reaction which is brought about by an isocyanate. Alternatively, an isocyanate is reacted with an hydroxyalkyl acrylate to form an acrylated isocyanate followed by the addition of the disproportionated rosin. The disproportionated rosin referred to herein above is a modified rosin mainly obtained, for example, by reacting rosin with an abietic acid using a catalyst such as iodine, sulfur, or selenium at a temperature of 200°C or higher, and this modified rosin has better stability because it contains fewer conjugated double bonds. The reason the degree of disproportionation is indicated by the amount of abietic acid contained is that an isomer having conjugated double bonds such as palustic acid or neoabietic acid changes into abietic acid in the course of disproportionation. The disproportionated character in this resin was disclosed to be critical in that its presence increases the storage stability of the photosetting resin without compromising the photocurability, increase gloss due to higher affinity with pigments, increases emulsification resistance by making the resin more hydrophobic, and makes it easier to clean the rollers of a printer due to better solubility in aliphatic hydrocarbons, among other benefits.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides a method of acrylating a resin containing one or more hydroxyl functional groups and derived from a natural product, comprising preparing a mixture of a hydroxyalkyl acrylate and an isocyanate; and reacting said mixture with said resin.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

It has now been surprisingly found that the introduction of acrylic functions into high molecular resins derived from natural products under mild conditions is possible. Resins derived from natural products are defined herein as resins that contain mostly sterically hindered hydroxyl groups and thus traditionally prove to be hard to acrylate under mild conditions. Acrylated natural resins have a variety of use including in various ink formulations.

7

Isocyanate groups generally exhibit a much higher reactivity towards hydroxyl groups than carboxylic acid derivatives. Therefore, the acrylation reaction can be carried out under much milder conditions than usual. Thus, strong sterically hindered hydroxyl functions in resins can be acrylated with this method, which is difficult by direct acrylation with acrylic acid or hydroxyalkyl acrylates. The use of an energy curable crosslinker in the reaction mixture provides a solvent free reaction and avoids the use of a solvent during the reaction, which is difficult to remove later and undesired in energy curable mixtures. The use of an energy curable crosslinker also improves the crosslinking density, if the product is cured later in the application process, compared to the use of a reactive diluent. Preferably, higher hydroxyalkyl acrylates are used because of their good toxicological properties when compared to 2-hydroxyethyl acrylate, which is usually used.

Briefly, according to the present invention, natural resins are acrylated by a mixture of hydroxyalkyl acrylates and diisocyanates. The hydroxyalkyl acrylates react first with the diisocyanates, forming an intermediate and the remaining isocyanate groups of the intermediate react then with the hydroxyl groups of the natural resin, preferably at a temperature of about 25°C to about 125°C. In this way acrylate groups are attached to the resin under mild conditions. The reaction is solvent-free. In case the viscosity of the reaction-mixture is too high, the reaction can be carried out in a reactive diluent. However, preferred is the use of an energy curable liquid crosslinker in order to avoid any solvent. Environment-friendly, non-toxic hydroxyalkyl acrylates are preferred. This will later impart the printing ink containing the acrylated natural resin an excellent solvent resistance, improved mechanical properties and outstanding outdoor weatherability, due to a high crosslinking density.

Preferably, the natural resin is an ester resin that is not disproportionated. More preferably, the resin ester resin is a maleated resin that is prepared by reaction a resin resin with maleic anhydride before acrylation.

In one embodiment, the reactive diluent or crosslinker, the diisocyanate, the resin ester and a catalyst are mixed all together and heated to about 80-100°C for several hours. As the reactivity of the hydroxyalkyl acrylates towards the isocyanate is higher than the resin ester, the isocyanate will first react with the hydroxyalkyl acrylates and then with the resin ester, so that the properties of the products are comparable to the two step process described above.

As indicated above, the acrylation reaction may be carried out in the presence of an energy curable reactive diluent. Preferably, the reactive diluent is a monofunctional acrylate.

More preferably, the monofunctional acrylate is selected from the group consisting of 2-ethylhexyl acrylate, decyl acrylate, lauryl acrylate, stearyl acrylate, adamantyl acrylate, phenoxyethyl acrylate, β -carboxyethyl acrylate, dicyclopentanyloxy acrylate, poly(propaleneglycol) monoacrylate and poly(ethyleneglycol) monoacrylate.

As discussed above, the acrylation reaction can also be carried out in the presence of an energy curable reactive crosslinker. Preferably, the energy curable reactive crosslinker is a multifunctional acrylate. More preferably, the multifunctional acrylate is selected from the group consisting of 1,2-ethanediol diacrylate, 1,3-propanediol diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, dipropylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, ethoxylated neopentyl glycol diacrylate, propoxylated neopentyl glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, bisphenol-A-diglycidyl ether diacrylate, hydroxyphenylacetic acid neopentanediol diacrylate, ethoxylated bisphenol-A-diglycidyl ether diacrylate, polyethylene glycol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, propoxylated trimethylolpropane triacrylate, propoxylated glycerol triacrylate, tri(2-acryloyloxyethyl) isocyanurate, pentaerythritol triacrylate, ethoxylated pentaerythritol triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, ethoxylated pentaerythritol tetraacrylate, ditrimethylolpropane tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate.

In the acrylating method of the present invention, the initial preparation of a mixture of a hydroxyalkyl acrylate and an isocyanate can be carried out with or without the presence of a catalyst. Typical catalysts are those known in literature as good catalysts for the alcohol isocyanate reaction for example tin organic materials such as dibutyltin dilaurate.

The hydroxyalkyl acrylate that is used in the method of the present invention can vary and by way of non-limiting example is selected from the group consisting of 4-hydroxybutyl acrylate, 10-hydroxydecyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate and 2-hydroxypropyl acrylate.

The isocyanate that is used in the method of the present invention can vary and by way of non-limiting example is selected from the group consisting of toluene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, xylidene diisocyanate and naphthalene diisocyanate.

Example 1 (Synthesis of Rosin Esters)

Rosin resin (693 g) (Unitol NCY, Lot No. C15-145) was placed in a 2l flask and stirred under nitrogen for 90 minutes at a temperature of 180°C. Then, maleic anhydride (63 g,

Huntsman, Lot NQ2170) was added. The temperature was maintained at 180°C for 15 minutes, then raised to 215°C and stirred at that temperature for 1 hour. Then, a mixture of pentaerythritol (144 g, Perstorp) and magnesium oxide (0.80 g, Aldrich) was added in small portions. After the addition was complete, the temperature was raised to 260-270°C and the reaction mixture was stirred until the acid value decreased to 30 mg KOH/g.

Example 2

Ethoxylated neopentylglycol diacrylate (120 g) was purged with air and mixed with toluene diisocyanate (52 g, Mondor TD 80), dibutyltin dilaurate (0.30 g) and hydroquinone monomethyl ether (0.30 g). Then, into this solution 4-hydroxybutyl acrylate (85 g) was dropped within 20 minutes, whereas the temperature raised to 70°C. The mixture was allowed to stir for 3 hours at 70°C. Then, finely grind rosin-ester (83 g), prepared according to Example 1, was added in small portions, so that no lumps occurred. After the addition, another amount of dibutyltin dilaurate (0.3 g) was incorporated and the mixture was stirred at 80°C, until the N-C=O-Signal in the IR-spectroscopy vanished. This took about 2.5 hours. Acid value of the resulting resin was measured at 6 mg KOH/g and the viscosity at 11 Pas@80C.

Example 3

A mixture of isobornyl acrylate (57 g), toluene diisocyanate (25 g), dibutyltin dilaurate (50 mg) and hydroquinone monomethylether (50 mg) was purged with air. Then, 4-hydroxybutyl acrylate (31 g) was added over a period of 20 minutes, whereas the temperature raised up to 40°C. The solution was allowed to stir for 25 hours at room temperature. Then, finely grind rosin ester (42 g), prepared according to Example 1, was added in small portions. The rosin ester dissolved upon stirring. Then, dibutyltin dilaurate (150 mg) was added and the temperature was increased to 65-70°C. The reaction-mixture was kept at that temperature until the NCO-signal at about 2280 cm⁻¹ in IR-spectroscopy disappeared. The Acid value of the resulting resin was measured at 16mg KOH/g and the viscosity at 2.1 Pas@80C.

Example 4

Toluene diisocyanate (174.0 g, Mondor T 80) was dissolved in ethoxylated trimethylol propane triacrylate (400 g). Dibutyltin dilaurate (1.0 g) and hydroquinone monomethylether (0.4 g) were added and the solution was purged with air. Then, 4-hydroxybutyl acrylate (210 g) was added dropwise to the solution over a period of 1 hour. The mixture was allowed to stir overnight at room temperature. The next morning, finely grind rosin ester (220 g), prepared according to Example 1 was added portionwise at 70°C, so that no big lumps occur. After the addition was complete, the mixture was allowed to stir at 80°C for 2 hours. The Acid value of the resulting resin was measured at 8mg KOH/g and the viscosity at 1.0 Pas@50.

16

The invention has been described in terms of preferred embodiments thereof, but is more broadly applicable as will be understood by those skilled in the art. The scope of the invention is only limited by the following claims.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A method of acrylating a resin containing one or more hydroxyl functional groups and derived from a natural product, comprising: preparing a mixture of a hydroxyalkyl acrylate and an isocyanate; and reacting said mixture with said resin.
2. The method of claim 1, wherein said resin is rosin ester resin.
3. The method of claim 2, wherein said resin is not a disproportionated rosin resin.
4. The method of claim 2, wherein said rosin ester resin is a maleated rosin that is prepared by reaction a rosin resin with maleic anhydride before acrylation.
5. The method of claim 1, wherein said reaction is carried out in the presence of an energy curable reactive diluent.
6. The method of claim 5, wherein said energy curable reactive diluent is a monofunctional acrylate.
7. The method of claim 6, wherein said monofunctional acrylate selected from the group consisting of 2-ethylhexyl acrylate, decyl acrylate, lauryl acrylate, stearyl acrylate, adamantyl acrylate, phenoxyethyl acrylate, α -carboxyethyl acrylate, dicyclopentenylloxy acrylate, poly(propeleneglycol) monoacrylate and poly(ethyleneglycol) monoacrylate.
8. The method of claim 1, wherein said reaction is carried out in the presence of an energy curable reactive crosslinker.
9. The method of claim 8, wherein said energy curable reactive crosslinker is a multifunctional acrylate.
10. The method of claim 9, wherein said multifunctional acrylate is selected from the group consisting of 1,2-ethanediol diacrylate, 1,3-propanediol diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, dipropylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, ethoxylated neopentyl glycol diacrylate, propoxylated neopentyl glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, bisphenol-A-diglycidyl ether diacrylate, hydroxypivalic acid neopentanediol diacrylate, ethoxylated bisphenol-A-diglycidyl ether diacrylate, polyethylene glycol diacrylate,

trimethylolpropane triacrylate, ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, propoxylated trimethylolpropane triacrylate, propoxylated glycerol triacrylate, tris(2-acryloyloxyethyl) isocyanurate, pentaerythritol triacrylate, ethoxylated pentaerythritol triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, ethoxylated pentaerythritol tetraacrylate, ditrimethylolpropane tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate.

11. The method of claim 1, wherein the preparation of a mixture of a hydroxyalkyl acrylate and an isocyanate is carried out in the presence of a catalyst.
12. The method of claim 11, wherein said catalyst is dibutyl tin dilaurate.
13. The method of claim 1, wherein said hydroxyalkyl acrylate is selected from the group consisting of 4-hydroxybutyl acrylate, 10-hydroxydecyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate and 2-hydroxypropyl acrylate.
14. The method of claim 1, wherein said isocyanate is selected from the group consisting of toluene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate and naphthalene diisocyanate.
15. The method of claim 1, wherein said reaction is carried out at a temperature of about 25°C to about 125°C.
16. An acrylated resin prepared according to the method of claim 1.
17. An ink formulation comprising the acrylated resin of claim 16.

SOLICITUD DE PATENTE

RESINAS NATURALES ACRILATADAS**ANTECEDENTE DE LA INVENCION****Campo de la Invención**

Esta invención se relaciona con métodos para acrilatar resinas naturales. La invención también se relaciona con composiciones de resina curables con energía para tintas de impresión.

Descripción de la Técnica Relacionada

Las resinas, derivadas de productos naturales por ejemplo ésteres de brea son ampliamente utilizados como vehículos de tinta de impresión en tintas flexográficas y de fotograbado. Los ésteres de brea modificados maléicos a menudo exhiben buena humectación de pigmento, retención de brillo, retención de color y adhesión. Estos ésteres son preparados a partir de brea, anhídrido maléico y polioles, como por ejemplo glicerol o pentaeritritol. Con el fin de conseguir que estos materiales sean curables con energía, los grupos acrílicos

14

tienen que ser adheridos a los grupos hidroxilo libres en los ésteres de brea. Los grupos hidroxilo en las resinas derivadas de los productos naturales son a menudo estéricamente obstaculizados, por ejemplo debido a las porciones de brea abultadas en ésteres de brea. Por lo tanto, la acrilación con ácido acrílico se dificulta, en razón a las condiciones de reacción severas que son necesarias, que originan a menudo una polimerización no deseada de las funciones acrílicas a altas temperaturas, debido a su inestabilidad térmica. Así, se requiere una introducción de grupos acrílicos bajo condiciones suaves.

Existen varias aproximaciones en la literatura para introducir resinas derivadas de productos naturales en materiales curables por energía. En muchas publicaciones, el principio es modificar estos materiales antes de esterificación con el fin de incrementar la reactividad hacia los agentes de acrilación. Algunas patentes describen la reacción de una brea con epóxidos, por ejemplo, óxido de etileno y la posterior reacción con ácido acrílico. Otra patente describe la reacción de brea fumaratada con acrilato de glicidilo (JP A-591701650). Estos productos son normalmente compuestos de bajo peso moléculas. Todavía otra publicación describe la esterificación de ésteres de brea fumaratada con acrilato de hidroxietilo a altas temperaturas

superiores a 200° C. (WO 87/04448, ver los ejemplos 3 y 6). A esa temperatura, existe un alto riesgo de polimerización de las funciones acrilatadas aún en la presencia de un inhibidor.

La Solicitud de Patente Japonesa S58-160313 describe una resina de fotocomposición que está compuesta de una resina no saturada uretanada modificada de brea desproporcionada que contiene como componente ligador (1) 100 partes de una brea desproporcionada con un contenido ácido abiético de 1% (% en peso; lo mismo aplica aquí en adelante) o menos, (2) 20 a 100 partes en peso de isocianato polivalente, (3) 10 a 60 partes en peso de alcohol polifuncional, que tiene uno o más grupos polimerizables no saturados por molécula, y que tiene un valor hidroxilo de no más de 80. Un diluyente reactivo tal como un compuesto (met)acrililoilo (que indica compuestos met y/o acrililoilo) o un compuesto que contiene grupo vinilo puede ser agregado.

La Solicitud de Patente Japonesa S58-160313 también describe un esquema de reacción utilizado en la formación de resina de fotocomposición al esterificar simultáneamente o sucesivamente unas cantidades específicas de una brea desproporcionada, un ácido carboxílico no resina y un alcohol polifuncional. Esta es seguida de una reacción de uretanación

que es hecha por un isocianato. Alternativamente se hace reaccionar un isocianato con un acrilato hidroxialquilo para formar un isocianato acrilatado seguido de la adición de la brea desproporcionada. La brea desproporcionada mencionada aquí anteriormente es una brea modificada obtenida principalmente, por ejemplo, al hacer reaccionar brea con un ácido abiético utilizando un catalizador tal como yodo, azufre, o selenio a una temperatura de 200° C o mayor, y esta brea modificada tiene mejor estabilidad debido a su menor contenido de enlaces dobles conjugados. La razón del grado de desproporción se indica por la cantidad de ácido abiético contenido que es un isómero que tiene enlaces dobles conjugados tales como ácido palústrico o ácido neoabiético que cambia en ácido abiético en el curso de la desproporción. El carácter de desproporción en esta resina fue descrito por ser crítico en que su presencia incrementa la estabilidad de almacenamiento de la resina de fotocomposición sin comprometer la fotocurabilidad, el incremento de brillo se debe a la mayor afinidad con los pigmentos, incrementa la resistencia de emulsificación al fabricar la resina más hidrófoba, y la hace más fácil para limpiar los rodillos de una impresora debido a la mejor solubilidad en hidrocarburos alifáticos, entre otros beneficios.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención suministra un método para acrilatar una resina que contiene uno o más grupos funcionales hidroxilo y se deriva de un producto natural, que comprende preparar una mezcla de un acrilato hidroxialquilo y un isocianato; y hacer reaccionar dicha mezcla con dicha resina.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que la introducción de las funciones acrílicas en grandes resinas moleculares derivadas de productos naturales bajo condiciones suaves es posible. Las resinas derivadas de productos naturales se definen aquí como resinas que contienen mayormente grupos hidroxilo obstaculizados estéricamente y así tradicionalmente prueban ser duros para acrilatar bajo condiciones suaves. Las resinas naturales acrilatadas tienen una variedad de uso que se incluyen en varias formulaciones de tinta.

Los grupos isocianatos generalmente exhiben una reactividad mucho mayor hacia los grupos hidroxilo que los derivados de ácido carboxílico. Por lo tanto, la reacción de acrilación puede ser llevada a cabo bajo condiciones mucho más suaves de lo usual. Así, las funciones hidroxilo ocultas estéricamente

XB
18

fuertes en resinas pueden ser acrilatadas con este método, que es difícil mediante la acrilación directa con ácido acrílico o acrilatos hidroxialquilo. El uso de un reticulador curable con energía en la mezcla de reacción suministra una reacción libre de solvente y evita el uso de un solvente durante la reacción, que es difícil de remover después y no es deseado en mezclas curables con energía. El uso de un reticulador curable con energía también mejora la densidad de reticulación, si el producto se cura después en el proceso de aplicación, comparado con el uso de un diluyente reactivo. Preferiblemente, los acrilatos hidroxialquilo mayores son utilizados en razón a sus buenas propiedades toxicológicas cuando se compara con acrilato 2-hidroxietilo, que es utilizado usualmente.

En resumen, de acuerdo con la presente invención, las resinas naturales son acrilatadas mediante una mezcla de acrilatos de hidroxialquilo y diisocianatos. Los acrilatos de hidroxialquilo reaccionan primero con los diisocianatos, formando un intermedio y los grupos isocianatos restantes del intermedio reaccionan luego con los grupos hidroxilo de la resina natural, preferiblemente a una temperatura de cerca de 25° C a cerca de 125° C. De esta forma los grupos acrilato se adhieren a la resina bajo condiciones suaves. La reacción es libre de solvente. En el caso de que la viscosidad de la

19

mezcla de reacción sea muy alta, la mezcla de reacción puede ser llevada a cabo en un diluyente reactivo. Sin embargo, se prefiere el uso de un reticulador líquido curable con energía con el fin de evitar cualquier solvente. Se prefieren acrilatos de hidroxialquilo amigables con el ambiente, no tóxicos. Este impartirá después el recubrimiento de tinta de impresión la resina natural acrilatada una resistencia de solvente excelente, propiedades mecánicas mejoradas y excepcional resistencia a la intemperie, debido a su alta densidad de reticulación.

Preferiblemente, la resina natural es una resina de brea de éster que no es desproporcionada. Más preferiblemente, la resina de éster de brea es una brea maleatada que se prepara al hacer reaccionar una resina de brea con anhídrido maléico antes de acrilación.

En una modalidad, el diluyente reactivo o reticulador, el diisocianato, el éster de brea y un catalizador se mezclan todos juntos y se calientan a cerca de 80-100° C durante varias horas. Como la reactividad de los acrilatos de hidroxialquilo hacia el isocianato es mayor que el éster de brea, el isocianato reaccionará primero con los acrilatos de hidroxialquilo y luego con el éster de brea, de tal forma que

las propiedades de los productos son comparables con las dos etapas de proceso descritas anteriormente.

Como se indicó anteriormente, la reacción de acrilación puede ser llevada a cabo en la presencia de un diluyente reactivo curable con energía. Preferiblemente, el diluyente reactivo es un acrilato monofuncional. Más preferiblemente, el acrilato monofuncional se selecciona a partir del grupo que consiste de acrilato 2-etilhexilo, acrilato decilo, acilato laurilo, acrilato estearilo, acrilato adamantilo, acilato fenoxietilo, acilato β -carboxietilo, acilato dicitropentiloxico, monoacrilato poli(propeleneglicol) y monoacrilato poli(etilenglicol).

Como se discutió anteriormente, la reacción de acrilación también puede ser llevada a cabo en la presencia de un reticulado reactivo curable con energía. Preferiblemente, el reticulador reactivo curable con energía es un acrilato multifuncional. Más preferiblemente, el acrilato multifuncional se selecciona a partir del grupo que consiste de diacrilato 1,2-etanediol, diacrilato 1,3-propanediol, diacrilato 1,4-butanediol, diacrilato 1,6-hexanediol, diacrilato dipropilenglicol, diacrilato neopentil glicol, diacrilato neopentil glicol etoxilado, diacrilato neopentil glicol propoxilado, diacrilato tripropilenglicol, diacrilato

21

bisfenol-A-diglicidil éter, diacrilato neopentanediol de ácido hidroxipivalico, diacrilato de bisfenol-A-diglicidil éter etoxilado, diacrilato de polietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, triacrilato de glicerol propoxilado, isocianurato de tris (2-acriloiloxietilo), triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol etoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, tetraacrilato de dimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol.

En el método de acrilación de la presente invención la preparación inicial de una mezcla de un acrilato hidroxialquilo y un isocianato puede ser llevada a cabo con o sin la presencia de un catalizador. Los catalizadores típicos son aquellos conocidos en la literatura como buenos catalizadores para la reacción de alcohol isocianato por ejemplo materiales orgánicos de estaño tales como dilaurato de dibutilestaño.

El acrilato de hidroxialquilo que se utiliza en el método de la presente invención pueden variar por vía de ejemplo no limitativo se selecciona a partir del grupo que consiste de

22

acrilato 4-hidroxibutilo, acrilato 10-hidroxidecilo, acrilato 2-hidroxietilo y acrilato 2-hidroxipropilo.

El isocianato que se utiliza en el método de la presente invención puede variar y por vía de ejemplo no limitativo se selecciona a partir del grupo que consiste de diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de xilideno y diisocianato de naftaleno.

Ejemplo 1 (Síntesis de Ésteres de Brea)

Se colocó resina de brea (693 g) (Unitol NCY, Lote No. C15-145) en un frasco de 2l y se agitó bajo nitrógeno durante 90 minutos a una temperatura de 180° C. Luego se agregó anhídrido maléico (63 g, Huntsman, Lote NQ2170). La temperatura se mantuvo a 180° C durante 15 minutos y luego se elevó a 215° C y se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. Luego una mezcla de pentaeritritol (144 g, Perstorp) y dióxido de magnesio (0,60 g, Aldrich) se agregó en porciones pequeñas. Después que se completó la adición, la temperatura se elevó a 260-270° C y la mezcla de reacción se agitó hasta que se alcanzó el valor ácido reducido a 30 mg de KOH/g.

23
23

Ejemplo 2

Diacrilato de neopentilglicol etoxilado (120g) fue purgado con aire y mezclado con diisocianato de tolueno (52 g, Mondor TD 80), dilaurato de dibutilestano (0,30 g) y éter monometilo de hidroquinona (0,30 g). Luego, dentro de esta solución se agregó gota a gota acrilato de 4-hidroxibutilo (65 g) durante de 20 minutos, mientras que la temperatura se elevó a 70° C, la mezcla se le permitió agitarse durante tres hora a 70° C. Luego éster de brea finamente molido (83 g), preparado de acuerdo con el ejemplo 1, se agregó en porciones pequeñas, de tal forma que no quedan trozos. Después de la adición, otra cantidad de dilaurato de dibutilestano (0,3 g) se incorporó y a la mezcla que se agitó a 80° C, hasta que la señal N-C-O en la espectroscopia IR desapareció. Esto toma cerca de 2,5 horas. El valor del ácido de la resina resultante fue medido en 6 mg KOH/g y la viscosidad en 100 Pas@60C.

Ejemplo 3

Una mezcla de acrilato de isobornilo (57 g), diisocianato de toluno (25 g), dilaurato de dibutilestano (50 mg) y monometiléter de hidroquinona (50 mg) fue purgado con aire. Luego se agregó acrilato de 4-hidroxibutilo (31 g) durante un periodo de tiempo de 20 minutos, mientras se eleva la

24
24

temperatura hasta 40° C. A la solución se le permitió agitarse durante 25 horas a temperatura ambiente. Luego se agregó pequeñas porciones éster de brea finamente molida (42 g), preparada de acuerdo con el ejemplo 1. El éster de brea disuelto se agitó después, luego se agregó dilaurato de butilestaño (150 mg) y la temperatura se incrementó a 65-70° C. La mezcla de reacción se mantuvo a esa temperatura hasta que la señal en NCO cerca de 2260 cm⁻¹ en espectroscopia IR desapareció. El valor del ácido de la resina resultante se midió en 15 mg KOH/g y la viscosidad en 2,1 Pas@60C.

Ejemplo 4

Diisocianato de tolueno (174,0 g), Mondor T80) se disolvió en triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (400 mg), se agregó dilaurato de butilestaño (1,0 g) y monometiléter de hidroquinona (0,4 g) y la solución se purgó con aire. Luego acrilato de 4-hidroxibutilo (210 g) gota a gota a la solución durante un periodo de 1 hora. La mezcla se le permitió agitarse durante la noche a temperatura ambiente. A la mañana siguiente, éster de brea finamente molido (220 g), preparado de acuerdo con el ejemplo 1 se agregó en porciones a 70° C, de tal forma que no se formaron grumos. Después de que se completó la adición, a la mezcla se le permitió agitarse a 80° C durante 2 horas, el valor del ácido de resina

25

resultante se midió en 8 mg KOH/g y la viscosidad en 1,0 Pas@50C.

La invención ha sido descrita en términos de las modalidades preferidas de esta, pero es más ampliamente aplicable como se entenderá por aquellos expertos en la técnica. El alcance de la invención solo se limita por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES**LO QUE SE REIVINDICA ES:**

1. Un método para acrilatar una resina que contiene uno o más grupos funcionales hidroxilo y derivados de un producto natural, que comprende, preparar una mezcla de un acrilato de hidroxialquilo e isocianato; y hacer reaccionar dicha mezcla con dicha resina.
2. El método de la reivindicación 1, en donde dicha resina es resina de éster de brea.
3. El método de la reivindicación 2, en donde dicha resina no es una resina de brea desproporcionada.
4. El método de la reivindicación 2, en donde dicha resina de éster de brea es una brea maleada que se prepara al hacer reaccionar una resina de brea con anhídrido maléico antes de acrilación.
5. El método de la reivindicación 1, en donde dicha reacción se lleva a cabo en la presencia de un diluyente reactivo curable con energía.



6. El método de la reivindicación 5, en donde dicho diluyente reactivo curable con energía es un acrilato monofuncional.
7. El método de la reivindicación 6, en donde dicho acrilato monofuncional se selecciona a partir del grupo que consiste de acrilato 2-etilhexilo, acrilato decilo, acilato laurilo, acrilato estearilo, acrilato adamantilo, acilato fenoxietilo, acilato β -carboxietilo, acilato diciticlopentiloxico, monoacrilato poli(propeleneglicol) y monoacrilato poli(etilenglicol).
8. El método de la reivindicación 1, en donde dicha reacción se lleva a cabo en la presencia de un reticulador reactivo curable con energía.
9. El método de la reivindicación 8, en donde dicho reticulador reactivo curable con energía es un acrilato multifuncional.
10. El método de la reivindicación 9, en donde dicho acrilato multifuncional se selecciona a partir del grupo que consiste de diacrilato 1,2-etanediol,

28
28

diacrilato 1,3-propanediol, diacrilato 1,4-butanediol, diacrilato 1,6-hexanediol, diacrilato dipropilenglicol, diacrilato neopentil glicol, diacrilato neopentil glicol etoxilado, diacrilato neopentil glicol propoxilado, diacrilato tripropilenglicol, diacrilato bisfenol-A-diglicidil éter, diacrilato neopentanediol de ácido hidroxipivalico, diacrilato de bisfenol-A-diglicidil éter etoxilado, diacrilato de polietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, triacrilato de glicerol propoxilado, isocianurato de tris (2-acriloiloxietilo), triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol etoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, tetraacrilato de dimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de dipentaeritritol.

- 11.El método de la reivindicación 1, en donde la preparación de una mezcla de un acrilato de hidroxialquilo y un isocianato se lleva a cabo en la presencia de un catalizador.

12.El método de la reivindicación 11, en donde dicho catalizador es dilaurato de dibutilestaño.

13.El método de la reivindicación 1, en donde dicho acrilato hidroxialquilo se selecciona a partir del grupo que consiste de acrilato 4-hidroxibutilo, acrilato 10-hidroxidecilo, acrilato 2-hidroxietilo y acrilato 2-hidroxipropilo.

14.El método de la reivindicación 1, en donde dichoisocianato se selecciona a partir del grupo que consiste de diisocianato de tolueno, disocianato de difenilmetano, diisocianato de haxametileno, diisocionato de isoforona, diisocianato de xilideno, y diisocianato de naftaleno.

15.El método de la reivindicación 1, en donde dicha reacción se lleva a cabo a una temperatura de cerca de 25° C a cerca de 125° C.

16.Una resina acrilatada preparada de acuerdo con el método de la reivindicación 1.

17.Una formulación de tinta que comprende una resina acrilatada de la reivindicación 16.

RESUMEN

Un método para acrilatar una resina que contiene uno o más acrilatos de hidroxialquilo y un isocianato; y hacer reaccionar dicha mezcla con dicha resina.

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL
TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION <i>PCT</i> MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesion de una patente	()	(X)
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	(X)
- Descripción de la invención	()	(X)
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	(X)
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas	()	()

COMPLETA (X) 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 o fotográfica del Diseño Industrial o 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 grafica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA () ()

Firma Responsable

Fecha

32

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ D'ALEMAN DILIA MARIA

p-646

REFERENCIA	Radicación No.	5 111222
	Solicitud internacional	US2004/012306
	Fecha inicio fase nacional	25/11/2005
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	13615

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:

1. 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.

2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

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 Unica No.10 de 2001.


CLARA DE JAIMÉS

Jefe de la división de Nuevas Creaciones (E)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 23 DIC. 2005
adpall