

Q.P.



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

06-64917

54. TÍTULO Composiciones Arosas Homogéneas
de tintas de Impresión metálicas circulares
con energía.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C09D 11/10, 11/00 11/0

71. SOLICITANTE Sun Chemical corporation

DOMICILIO New Jersey USA.

74. APODERADO Lilia María Rodríguez D' Aleman

22. BOGOTÁ, D. C., Julio 5/06.

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: 35 Watervlew Blvd.. Parsippany, New Jersey 07054, Estados Unidos Nacionalidad o domicilio: New Jersey, 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°. 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. TURGIS, Jean, Dominique; 2. JONES, Richard, R.M. ; 3. GAUDL, Kai-Uwe ; 4. LAKSIN, Mikhail; 5. CHATTERJEE, Subhanker; 6. YOUNG, Nell; 7. LINZER, Volker Dirección: 1. AIC Sun Chemical, 9 rue Rene Fonck, Zone D2A Nantes Atlantique, 44860 St. Aignan de Grand Lieu, Francia; 2. 161 Greendale Drive, Oak Ridge, NJ07438, USA ; 3. DIC Berlin GMBH R&D Laboratory, Ottostrasse 39, 13403 Berlin, Alemania ; 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. C/O Hartmann Druckfarben GmbH Hartmannstr. 1 D-65527 Niedernhausen, Alemania Nacionalidad o Domicilio: 1. Francés, 2. Estadounidense; 3. Alemán; 4., 5., 6., 7., Estadounidenses		
5) PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/US2004/038947 Fecha: Nov. 30, 2004 Publicación Internacional No. WO 2005/056701 A1 Fecha: Junio 23, 2005			
6) Título (54) COMPOSICIONES ACUOSAS HOMÓGENEAS DE TINTAS DE IMPRESIÓN METÁLICAS CURABLES CON ENERGÍA			
7) Clasificación Internacional: C09D 11/10, 11/00, 11/02			
8) PRIORIDAD	33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ N ☐	Estados Unidos	DIC. 5, 2003	10/730,166
9) Comprobante de pago N°. 06-42,858 de Junio 6, 2006			

p796 1

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-064917- -00000-0000
Fec: 2008-07-05 17:08:56 Dep. 2020 NUECREACIONES
TTL 11 PATENTEYU
Eve: 376 FASENACIONALU
Adi 411 PRESENTACION Folios: 107

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 42,858
FECHA : JUNIO 6 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PBO	Vr. PAGO
CLARKE ROBERT Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	49045938	06/06/2006	11,898,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. CONTABILITICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50003-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
	TOTAL :	463,000.00

SUM: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

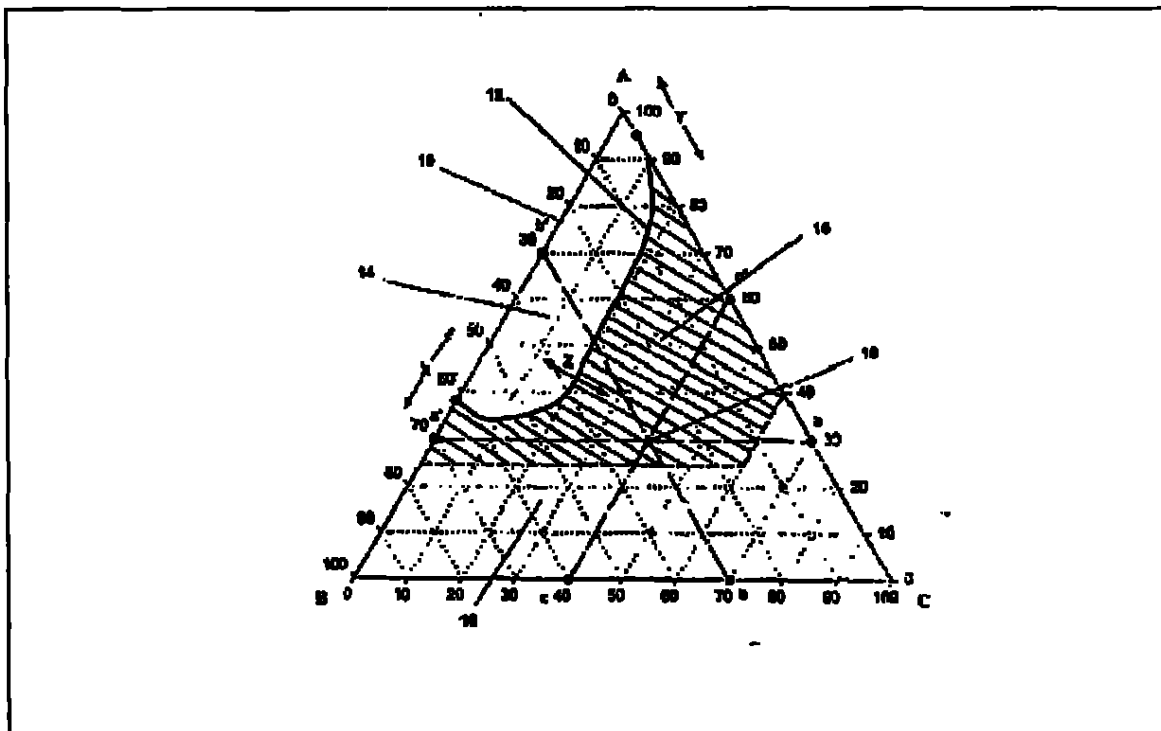
RESPONSABLE : 
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

10)

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
 - ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
 - ☒ Documento que acredite 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 acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
 - ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
 - ☐ Arte final 12 x 12 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 de búsqueda

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:



12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.862 de Bogotá TP 20824 CSJ

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

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 Piedrahíta 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.)

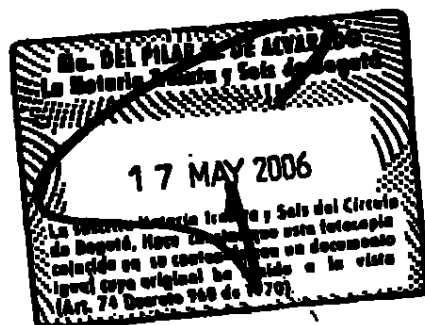
CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el Solicitante es una Sociedad)

(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.

JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA



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)

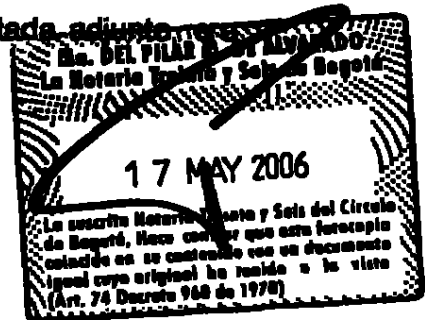
(Sello Notarial Redondo en Relieve)

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, es



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, así 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.

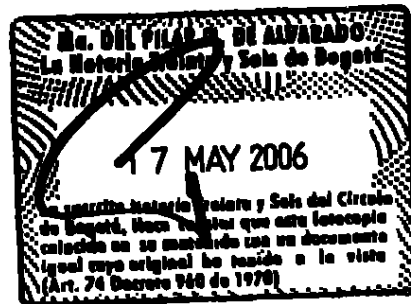
(Firmado) Kathleen A. Donovan, Escribano

(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



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)

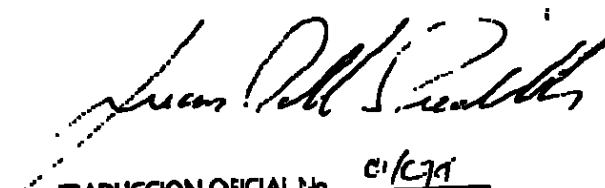
(Sello Redondo de Oblea en Relieve)

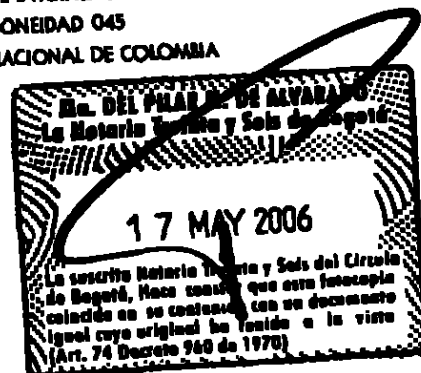
10. Firma: (Firmado) Peter R Lawrence

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.


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



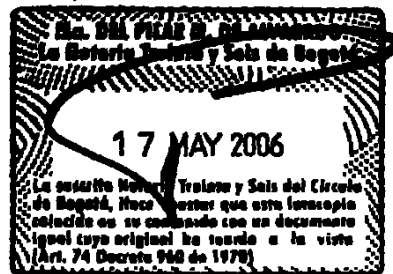
NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2004 JUL 28 A 11: 54

ues
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

245267
Juan P. Cordero
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS



P400

APOSTILLE

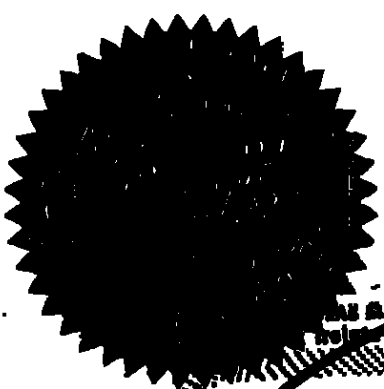
(CONVENTION DE LA HAYE DU 5 OCTOBRE 1961)

- 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 No. 01/071
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Clarke, M det & 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 mí (nuestro) carácter de representante(s) legales de

Sun Chemical Corporation

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

Delaware

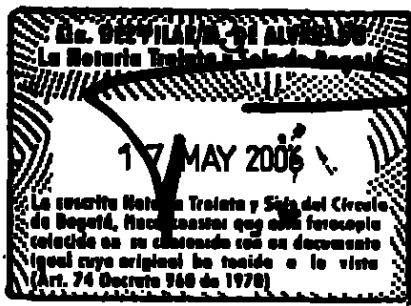
y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en

*222 Bridge Plaza South
Fort Lee NJ 07024 USA*

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DELIA 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 Turja, 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 emblemas 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, tutela 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*



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 DELIA 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 Turja, 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 obtainment 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 at Fort Lee, NJ, USA

on this 13th day of February of 2001

Melvin M. Cox
Firma y Signature
By: Melvin M. Cox, Vice President, Sun Chemical

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.

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

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
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. NJ

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:

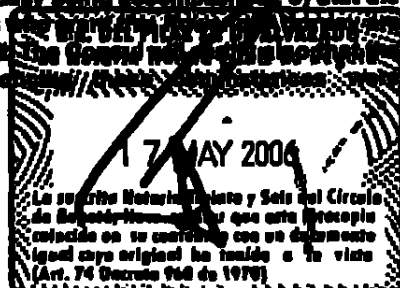
1. _____
(name of the person who signs the Power of Attorney)

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 are empowered to do so are
empowered to do so. The Notary must have seen the
documents evidencing such 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.

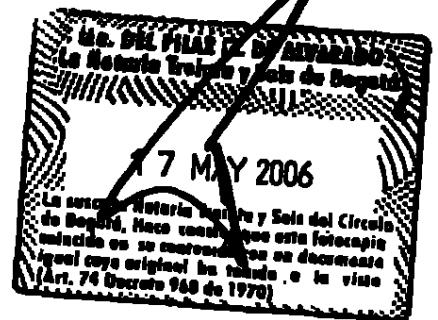
And I do further certify that the impression of the seal of such NOTARY PUBLIC is not required by the laws of this
State to be filed in my office.

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. 01/032
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA



(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
23 June 2005 (23.06.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/056702 A1

(51) International Patent Classification⁷: C09D 11/10,
11/00, 11/02

(21) International Application Number:
PCT/US2004/039947

(22) International Filing Date:
30 November 2004 (30.11.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10/730,166 5 December 2003 (05.12.2003) US

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

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): TURGIS, Jean, Do-
minique [FR/FR]; AIC Sun Chemical, 9 rue Rene Ponck,
Zone D2A Nantes Atlantique, 44860 St. Aignan de Grand
Lieu (FR). JONES, Richard, R.M. [US/US]; 161 Green-
dale Drive, Oak Ridge, NJ 07438 (US). GAUDL, Kai-Uwe

[DE/DE]; DIC Berlin GmbH R & D Laboratory, Odisstrasse
39, 13403 Berlin (DE). LAKSIN, Mikhail [US/US]; 2278
Redwood Road, Scotch Plains, NJ 07076 (US). CHAT-
TERJEE, Subhanker [US/US]; 60 Norma Road, Hamp-
ton, NJ 08827 (US). YOUNG, Neil [US/US]; 140 Sky-
line Drive, Oakland, NJ 07436 (US). LINZER, Volker
[US/US]; 417 Seventh Street, Carlstadt, NJ 07072 (US).

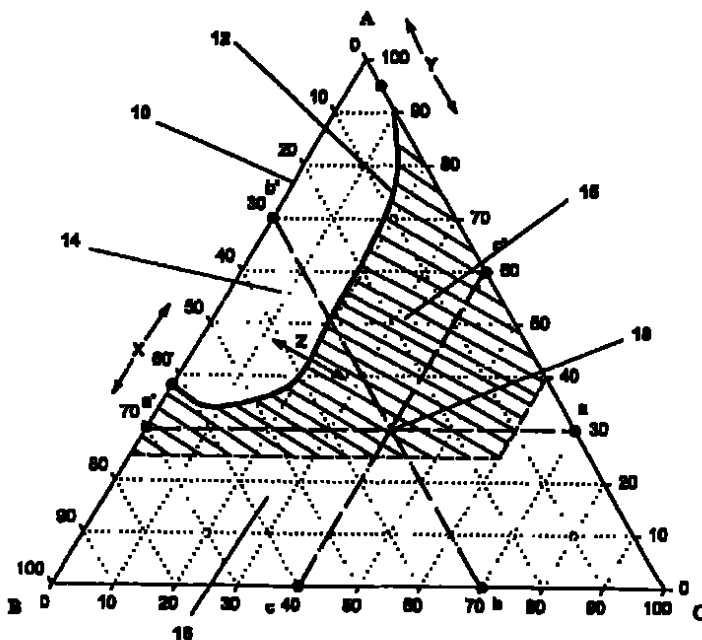
(74) Agent: PERSLEY, Sidney; 222 Bridge Plaza South, Fort
Lee, NJ 07024 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, 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, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GR, GU, HT, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, 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, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

[Continued on next page]

(54) Title: HOMOGENOUS AQUEOUS ENERGY CURABLE METALLIC PRINTING INK COMPOSITIONS



(57) Abstract: Homogenous, aqueous, energy curable printing ink compositions containing metallic colorants.



FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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.

Published:

— with international search report

**HOMIGENOUS AQUEOUS ENERGY CURABLE METALLIC PRINTING
INK COMPOSITIONS**

FIELD OF THE INVENTION

- 5 This invention relates to water based, energy curable printing ink compositions containing metallic colorants.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 **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

5 formulate water compatibility over a wide range of compositions without producing water sensitivity and low rub resistance after curing.

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 reaction product of a styrene maleic anhydride copolymer and a hydroxy(meth)acrylate.

10 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

15 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

20

25 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 vinyllic 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

30

35 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

5 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
10 partial esters are produced by esterifying a fraction of the anhydride groups by ring-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
15 than those made in accordance with the previous references. However, not discussed 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.

20 A parallel approach uses solutions of acrylated, hydrophilic oligomers alone or 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
25 in U.S. Patent 6,011,078 wherein the mixtures are used for wood and floor coating 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
30 very weak coherence, lacks adherence to a substrate, and does not provide the rub 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. Phillips, J.M. Loutz, S. Peeters, L. Lindekens, *Polymers Paint Colour J.*, 183, #4322,
35 p.38 (1993). These are combined with hydrophilic monomers (e.g., polyethyleneglycol 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

5 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 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
 10 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 the film."

To make water based printing 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-
 15 extractable, 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
 20 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

25 The invention is an energy curable, aqueous, printing ink composition comprising a metallic colorant in a homogeneous 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.
 30 % resin in the vehicle portion.

A further embodiment of the invention is an energy curable, aqueous printing ink composition comprising a metallic colorant in a homogenous 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
 35 achieve greater than 40 wt. % water in the vehicle.

The conditions under which the described compositions are defined as homogenous 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

5 the compositions also be at ambient temperature, humidity, and pressure.

A further embodiment of the invention is a method for printing using an energy cured, water resistant metallic printing ink on a substrate comprising: applying to a substrate an energy curable, aqueous homogeneous composition, as described herein combined with a metallic colorant, then subjecting the printed substrate to an actinic
10 radiation source prior to removal of the water thereby forming an energy cured, water resistant metallic print.

Other objects and advantages of the present invention will become apparent from the following description and appended claims.

15

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

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
20 components are: (A) water; (B) a partially water soluble oligomer; and (C) a water-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
25 opposite the vertex for the pure component in question and reading off the intersection 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, homogeneous regions in this diagram.

Figure 2 is a four-component, tetrahedral, phase diagram in which the
30 components are: (A) water; (B) a partially water soluble oligomer; (C) a water soluble, 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
35 parallel to face opposite the vertex for the pure component in question with the binary 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, regions that contain D in this diagram.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention teaches the preferred use of homogenous, aqueous, energy curable compositions in the manufacture of printing inks. These 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 homogeneous 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.

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 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 composition. Instead, its level is allowed for by the incorporation of hydrophobic elements into the resin and the partially water soluble oligomer.

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

5 (vehicle) portion, to form a homogenous 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 70 wt. % water, in forming a homogenous aqueous solution.

10 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 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
15 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 a solution of the components discussed within which a fourth or fifth emulsified component may be dispersed.

20 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 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),
25 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 systems of the solutions of the present invention in order to enhance the curing. Colorants can be incorporated using the solutions of the invention as a vehicle to
30 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 room temperature. Accordingly, those solutions stable at ambient temperature are desirable and achieved within the scope of the present invention. In addition, we
35 require that the composition also be at the temperature pertaining at the point of cure.

The energy curable compositions of the present invention may be more fully understood from the following description provided in connection with Figures 1 and 2 of the accompanying drawings. Throughout the description herein, similar reference

5 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 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
10 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 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
15 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 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 /
20 water binary (line (A-C). Over this region, the composition is homogenous 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 rapid by virtue of the lower oxygen solubility in this region.

The phase transition boundary (12), i.e. the cloud point curve, defines the
25 component concentrations at which the ternary mixture transitions from two phases in region (14) to the sum of regions (15) and (16). It is understood that the phase transition boundary (12) may assume any shape. Further, its placement 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
30 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.

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
35 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 homogenous solution converts to a two-phase mixture. Thus, mixtures falling within the base segment (A_X) are two-phase mixtures,

5 while the mixtures falling within the base segment (X_B) are homogeneous 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).

The water / water-soluble solubilizing resin mixture concentrations are defined by
10 points along base (A_C) which contains the cloud point Y where a homogeneous 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 homogeneous solutions. Accordingly, the resin may be termed "water soluble" when the quantity represented by the line segment (Y_C) is greater than 30 % of the total line
15 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 curve (12) is also illustrated in this face. Another important phase boundary (22) is
20 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 internal cloud point surface which defines the component concentrations at which the
25 phase-transition for the quaternary mixture occurs from two phases in concentration region (24) to 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-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-
30 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 cure. And finally, the decreased solubility of oxygen in aqueous media contributes to a

5 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 homogenous liquid, preferably with water fractions greater than 25 wt. % in the homogenous liquid. The latter is an
10 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.

Water Soluble Ethylenically Unsaturated Oligomer

15

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 solubility is that it rapidly builds into the network after initiation of polymerization. The
20 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).

The water soluble oligomer preferably forms an aqueous solution within restricted
25 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 homogenous aqueous solution. As defined earlier in reference to base segment (A_B) in the accompanying figures, an oligomer is "partially water soluble", as defined by the phase diagram, when
30 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 containing ethylenic unsaturation and which can be polymerized or cross-linked by free
35 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, 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, homogenous composition with extensive proportions of the oligomer / water binary components,

5 comprising at least 10 to 80 wt. % or more water in the total liquid. As defined earlier in 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
10 soluble resin may form solutions throughout the concentration range represented by the total segment (A_C).

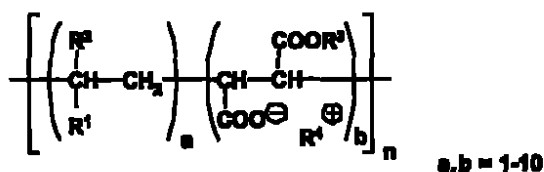
The word resin has its usual connotation for ink and coatings, i.e., a hard solid polymer showing properties typical of higher molecular weight provided by hydrogen-bonded structures without actually being high molecular weight. The preferred weight
15 average molecular weight is greater than 1000 but less than 100,000 daltons, more 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
20 the dissolution of other water-insoluble components into aqueous solution. It does this 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
25 with a base (e.g., an amine) to form a water-soluble resin salt. Alternatively, the 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
30 preferably more than six such functions per mole. The carboxylic acid functional groups, 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
35 generates good pigment dispersing properties, water resistance, and properties 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

- 5 of hydrophobic alcohols, wherein the neutralization product is a water soluble, acrylated, resin salt.

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
 10 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 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,
 15 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 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-
 20 insoluble oligomers, to stabilize pigment dispersions, and yet to resist water in the final cured product.

An example of an energy curable polymer of this type is disclosed in PCT International Patent Application WO 99/193669, which is incorporated herein by reference. Accordingly, a preferred resin salt is a resin concentrate containing 39 - 41
 25 wt. % resin solids in water and neutralized with ammonia to a pH of 6.5. The resin is energy curable having the general structure:



$R^1, R^2 = H, C_1 - C_{12}$ Alkyl, Phenyl, Toluyl, C_7-C_{14} Alkaryl, C_4-C_{12} Cycloalkyl, Cl, F, Br

$R^3 = C_1 - C_{18}$ Alkyl, C_4-C_{22} Cycloalkyl, C_2-C_{10} Polyester,

$(CR^6HCH_2O)_n R^7, (CH_2CH_2CH_2CH_2O)_n R^7, R^6OCOCHR^6=CH_2$

$R^4 = H, Ammonia, Amine, Alkali metal$

$R^5 = C_1 - C_{18}$ Alkyl, $(CR^6HCH_2O)_n, (CH_2)_4COOCH_2CH_2, C_3-C_{10}$ Polyester, $CH(OR^6)CH_2OC_6H_4OCH_2C(OR^6)CH$

$R^6, R^7 = H, C_1-C_8$ 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 10/702,313. 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

5 compositions. The water insoluble oligomer is preferably miscible in the water soluble oligomer over an extensive concentration range, e.g., 5 to 95 wt. % water insoluble in the total blend, to form a 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,
 10 include: dipropylene glycol diacrylate; tripropylene glycol diacrylate; butanediol 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
 15 neopentaglycol diacrylate; dipropylene glycol dimethacrylate; tripropylene glycol 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
 20 trimethacrylate; di(pentaerythritol trimethacrylate); neopentaglycol dimethacrylate; 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.

30 Binary Aqueous Homogeneous Solutions Containing Resins

A binary, aqueous embodiment of this invention is an energy curable, aqueous composition comprising a solution of water and a water soluble, ethylenically unsaturated resin salt wherein the resin salt is comprised of, for example, the
 35 neutralization product of ammonia, an amine or an 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

5 combination thereof and is neutralized by ammonia, an amine or an ethylenically unsaturated tertiary amine to form the resin salt. 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 Aqueous Homogeneous Solutions Containing Water Soluble Oligomers and Resins

15

Figure 1 illustrates the ternary, energy curable compositions of this invention. This embodiment is an energy curable, aqueous composition comprising a solution of water, a free radical addition-polymerizable, water soluble 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 towards point C at point Z that the resulting 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.

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

30

5 Quaternary Aqueous Homogeneous Solutions Containing Water Insoluble
Oligomers Water Soluble Oligomers and Resins

Figure 2 illustrates the quaternary, energy curable solutions of this invention. This embodiment is an energy curable, aqueous composition comprising a composition
10 of water; a free radical addition-polymerizable, water soluble 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
15 oligomer has been discussed above, and those 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 region of face ABC (identical to Figure 1) near the cloud point curve (12). Its general shape in the (D) direction is
20 indicated by the cloud point curve (22) in the ABD face that quickly limits the water content to below 25 wt. % of the total liquid in the 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
25 approximately follows the planes (a,a',a",a'') and (b,b',b",b'') summed over the entire tetrahedral space. Alternatively, the extent of the quaternary 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
30 water.

The addition of (D) to water-rich point (23) transitions from a homogeneous 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
35 wavelength of visible light. Similarly, the addition of (D) to oil-rich point b' near the AB axis transitions from a 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.

5 By adjusting the balance between the number and nature of the hydrophobic 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 volume within Figure 2 can be increased. When successful, there exist homogeneous, quaternary compositions at such
10 proportions that they contain greater than 25 wt. % water and greater than 5 wt. % (D) that are particularly useful in the direct cure of inks based on these compositions as vehicle without prior drying.

15

Free Radical Photoinitiator

Any of the previously described energy curable, homogeneous, aqueous compositions of this invention may contain a photoinitiator. Unless the composition is
20 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 photoinitiator has one or more compounds that directly furnish free radicals when activated by actinic radiation. The photoinitiator may also contain a sensitizer that
25 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 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
30 (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 photoinitiator that is substantially soluble in one or more of the major components in the homogeneous solution of the present invention. A wide variety of photoinitiators may be
35 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, 93, 435-448, which is incorporated herein by reference. Preferred photoinitiators,

5 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 available product of Lamberti, Gallarate, Italy).

10

Energy Curable Inks Prepared from Aqueous Solutions

As used herein, the term "ink" or "printing ink" has its conventional meaning, i.e., a colored liquid composed of a metallic pigment colorant, dispersed in a liquid vehicle.

15 In particular, the energy curable ink of the present invention comprises: a metallic pigment and the energy curable, aqueous homogeneous compositions of this invention fully described above. As discussed above, the oligomer contained in the vehicle 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

20 curable, aqueous solution of water and a water soluble, ethylenically unsaturated resin salt having neutralized acidic and basic functional groups, as discussed above.

Colorants

25 The energy curable inks of this invention contain one or more colorants such as metallic pigments or dyes dispersed therein. Metallic pigment colorants suitable for use in the present invention include conventional metallic pigment colorants and metallic pigment dispersions such as silver metallic pigment dispersions and gold metallic pigment dispersions (e.g. RV 5025 and RV5049, commercially available from Eckart

30 America L.P., Painesville, OH, USA). Pigment compositions which are a blend of conventional metallic pigment colorant and poly(alkylene oxide) grafted pigments are also suitable for use in the invention.

Adjuvants

35

The energy curable printing inks of this invention may contain the usual adjuvants to adjust flow, surface tension and gloss of the cured printing ink. Such adjuvants contained in inks typically are a surface-active agent, a wax, or a combination

5 thereof. These adjuvants may function as levelling agents, wetting 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,
10 Midland, MI), Byk 024, Byk 019, Byk 023, Byk 373, Byk 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,
15 Germany.), Addid 700, Addid 810, Addid 840, Addid 300, Addid 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,
20 Disperbyk 190, Disperbyk 192 (Disperbyk is a trademark 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
25 commercially available from Air Products and Chemicals Inc., Allentown, PA.); polyethylene wax; polyamide wax; polytetrafluoroethylene wax; and the like.

Preparation of Energy Cured Metallic Ink Film

30 An embodiment of this invention is a method of forming a film and/or a printed metallic ink 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.,
35 metal, rubber, plastic, wood, molded parts, films, paper, glass cloth, concrete, and ceramic. 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 compositions of this invention cure without

5 the prior removal of water. Moreover, the energy curable compositions derived therefrom, are particularly useful in the wet-trap printing applications as disclosed in co-pending Patent Application USSN 10/079,781.

10 The embodiment of this invention directed to a method for forming a cured, water-resistant metallic ink on a substrate comprises applying to a substrate the energy curable, aqueous compositions of the invention to form a layer and subsequently subjecting the substrate to a source of actinic radiation. However, if the method is specifically directed to forming a water-resistant metallic inks, containing metallic colorants. The energy curable, aqueous composition may be any of the energy curable, aqueous compositions of this invention. Thus, the composition may comprise a
15 homogeneous 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 composition may comprise a homogeneous
20 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.

25 The aqueous composition may be applied to the substrate surface without the colorant as a coating in 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
30 flexographic, gravure, screen, 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
35 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.

5 From the moment the metallic ink of the present invention is applied, water 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 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.

10 Characteristic of having water in place at the point of cure, the compositions of the present 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.

20

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 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 metallized polyester, or a metal container. Once the aqueous, homogeneous, energy curable metallic ink composition of the present invention is 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.

35 The metallic printing ink compositions of this invention will now be illustrated by the following examples, however, the specification is not intended to be limited thereby.

5

Example 1

Letdown Varnish

To the aqueous resin salt described in co-pending U.S. Patent Application USSN
10 _____ (58.0 g or 10%, resin concentrate containing 41.5 wt. % resin solids in
water, amine-neutralized (Sun 924-1089, of Sun Chemical Corporation, Fort Lee, NJ) to
pH 6.5) was added the partially water soluble, ethylenically unsaturated, oligomer
(88.5%, Laromer 8765 Laromer is a trademark and commercially available product of
BASF Corporation, Mount Olive, NJ and (10.5%, Sartomer SR610, which is a
15 commercially available product of Sartomer Company, Exton PA, USA). A UV stabilizer
(0.6%, Florstab UV-1, a commercially available product of Kromachem Limited,
Watford, England), surfactant (2.0%, Silwet L-7604, a commercially available product of
OSI), Silicone defoamer (0.1%, BYK 019, BYK Chemie GmbH, Wesel, Germany),
ammonia (0.3% containing 30% NH₄OH) and water (8%) were then added and the
20 resulting composition stirred with a Cowles blade mixer to give a homogeneous mixture.

Example 2

Silver Ink formulation

25 The letdown varnish formula described in Example 1 (60%) was added to a silver
metallic pigment dispersion (40.0%, RV5025, commercially available from Eckart
America L.P., Palmsville, Ohio, USA) and mixed until a single phase was formed.

Example 3

30

Gold Ink Formulation

The letdown varnish formula as described in Example 1 (60%) was added to a
gold metallic pigment dispersion (40.0%, RV5049, commercially available from Eckart
America L.P., Palmsville, Ohio, USA) and mixed until a single phase was formed.

35

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
40 present invention as set forth in the appended claims.

5 What is claimed is:

Treaducik

1. An aqueous, energy curable, printing ink composition comprising:
 - (i) a metallic colorant; and
 - (ii) an energy curable vehicle made of a homogenous, aqueous, composition
10 of:
 - (a) water; (b) an ethylenically unsaturated oligomer; and (c) an ethylenically-unsaturated resin containing neutralized acidic or basic functional groups.
2. The composition according to Claim 1 further comprising a photoinitiator.
15
3. The energy curable, aqueous, printing ink composition of Claim 1 wherein the amount of water is greater than 25 wt. %.
4. The energy curable, aqueous, printing ink composition of Claim 1 wherein the
20 ethylenically unsaturated resin containing neutralized acidic or basic functional groups is less than 60 wt. %.
5. The energy curable, aqueous, printing ink composition of Claim 4 wherein the amount of water is greater than 25 wt. %.
25
6. An aqueous, energy curable, printing ink composition comprising:
 - (i) a metallic colorant;
 - (ii) an energy curable vehicle made of a homogeneous, aqueous, composition
of: (a) water; and (b) an ethylenically unsaturated resin containing
30 neutralized acidic or basic functional groups.
7. The composition according to Claim 5 further comprising a photoinitiator.
8. The composition of Claim 6 wherein the amount of water is greater than 26 wt. %.
35
9. A method for printing using an energy curable, water resistant, printing ink comprising:

- 5 (I) applying to a substrate an energy curable composition having a
(a) metallic colorant ;
(b) an energy curable liquid vehicle made of a homogenous, aqueous
composition of ethylenically unsaturated oligomer, an ethylenically-
unsaturated resin containing neutralized acidic or basic functional groups;
10 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.
- 15 10. The method of Claim 9 wherein the oligomer is a mixture of a partially water
soluble oligomer and a water insoluble oligomer.
11. The method of Claim 9 wherein the water is greater than 25 wt. %.
- 20 12. The method of Claim 9 wherein the ethylenically unsaturated resin containing
neutralized acidic or basic functional groups is less than 60 wt. %.
13. The method of Claim 12 wherein water is greater than 25 wt. %.
- 25 14. 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) metallic colorant ;
(b) energy curable liquid vehicle made of a homogenous, aqueous,
30 composition of ethylenically unsaturated resin containing
neutralized acidic or basic functional groups; 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.
- 35 15. The method of Claim 14 wherein the amount of water is greater than 26 wt. %.

Figure 1

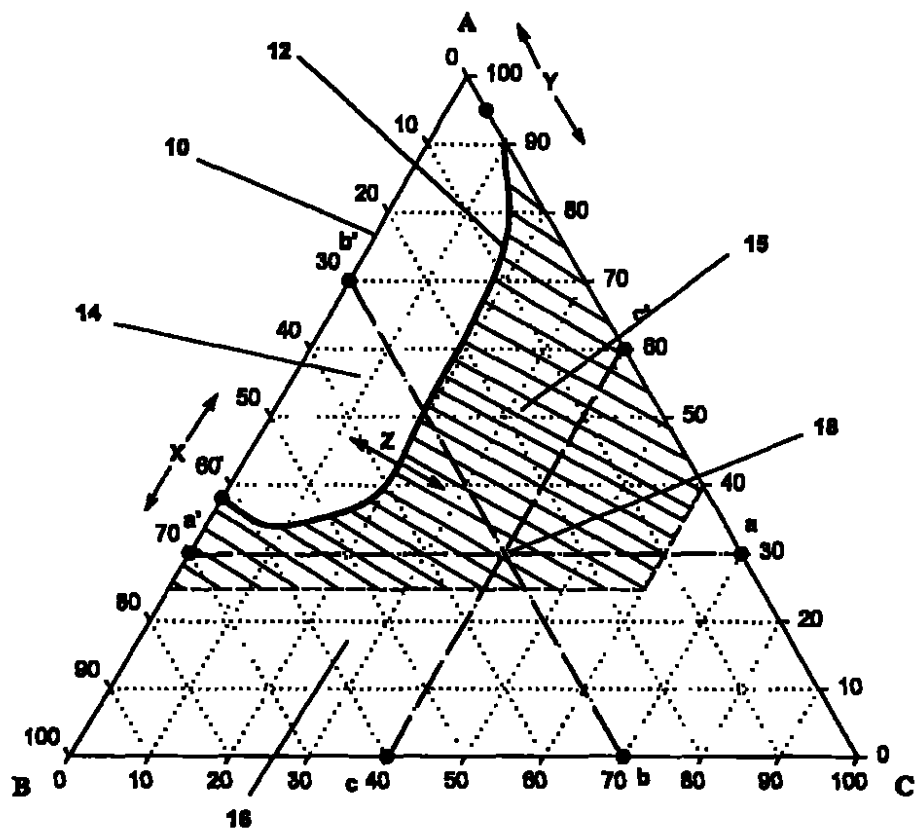
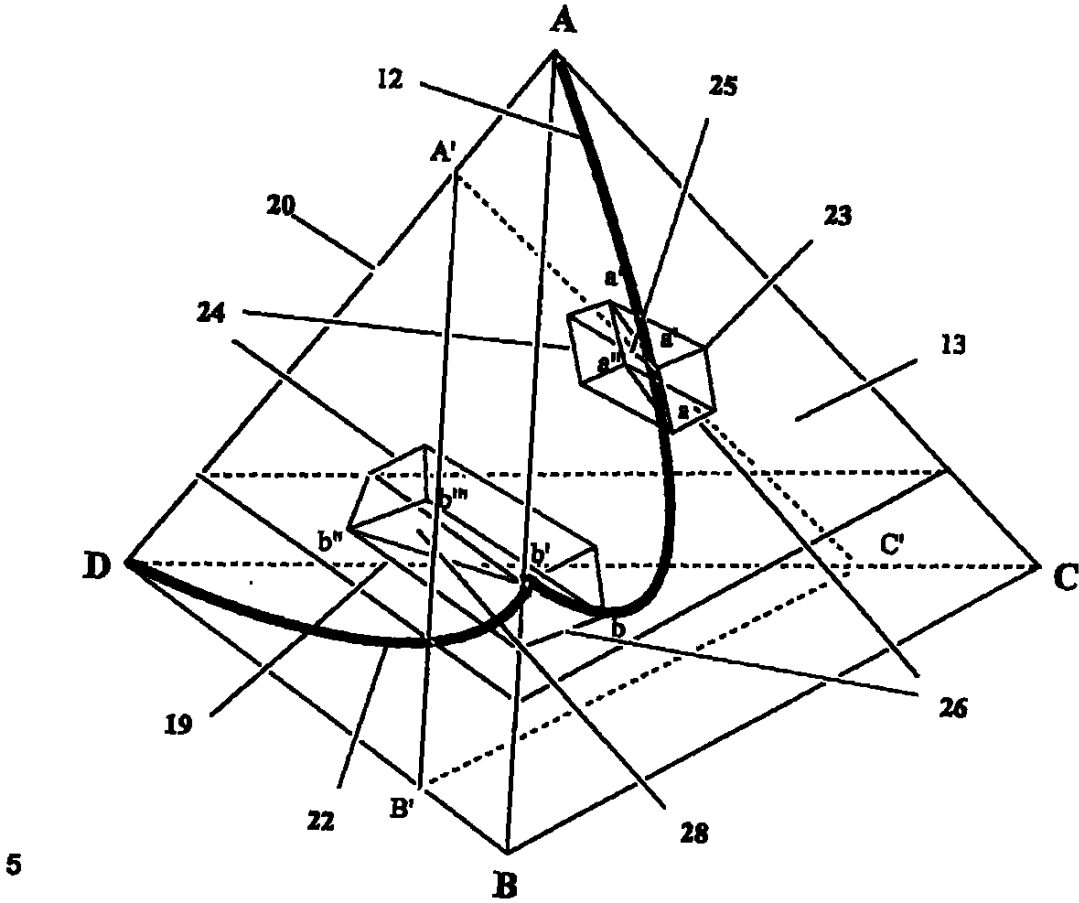


Figure 2



COMPOSICIONES ACUOSAS HOMOGÉNEAS DE TINTAS DE IMPRESIÓN
METÁLICAS CURABLES CON ENERGÍA

OBJETO DE LA INVENCION

Esta invención se relaciona con composiciones acuosas de tintas de impresión curables con energía, que contienen colorantes metálicos.

basadas en aguas útiles para preparar recubrimientos y tintas de impresión.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Descripción del estado de la Invención

Los recubrimientos y las composiciones de tinta curables con energía, están compuestos típicamente de mezclas de derivados de ACRILATO tales como los acrilatos oligoméricos y monoméricos, los materiales monoméricos se emplean en la mayoría de los casos se emplean en los compuestos con el objeto de controlar la viscosidad del

recubrimiento o de la formulación de la tinta dependiendo del metodo particular de aplicación.

los recubrimientos curable con energia y las composiciones Las composiciones de recubrimiento curables con energia 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 en la película recubierta y son sometidos a migración o eliminación por la absorción así como también el contacto de superficie. Esta eliminación 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.

Ocasionalmente, los solventes pueden ser utilizados para reducir o manipular la viscosidad de la formulación para aplicaciones específicas. Sin embargo, el uso de

solventes está a menudo asociado con emisiones inaceptables, toxicidad, y/o niveles de olor para aplicaciones de productos más sensibles.

Las características indeseables de los solventes residuales y los monómeros en recubrimientos y tintas especializados ha estimulado 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 tiene una tensión de superficie demasiado alta para humedecer muchos estratos de polímeros, el agua en este caso puede llegar a 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 propósito es formular la compatibilidad del agua sobre un amplio rango de composiciones sin producir sensibilidad al agua ni baja resistencia a la fricción después del curado.

Un ejemplo de una composición curable con energía se puede encontrarse 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 fotorresistencias. Tal composición sería menos útil como un recubrimiento protector o un aglutinante en tintas 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 reactivo de mono(met)acrilato derivado de un copolímero de diol caprolactona y anhídrido estireno-maleico. La composición contiene adicionalmente de manera opcional un diluyente reactivo y un fotoiniciador. La exposición de la composición a una

fuelle 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 antes mencionados se describe en realidad el suministro de la composición mediante una solución acuosa. La patente estadounidense No. 5,665,840 describe un pre polímero soluble en agua, reticulable que tiene en su cadena de copolímero como unidades estructurales monoméricas, un vinil lactánido; un vinil alcohol; opcionalmente un vinil éster de ácido carboxílico con un número bajo de alcanos; 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. Debido a que estas redes poliméricas reticuladas insolubles en agua se expanden con el agua,

ellas serían inadecuadas como recubrimientos protectores curados y vehículos de tinta donde ellos presentarían baja resistencia a la abrasión mecánica cuando están en la presencia de humedad.

La patente estadounidense No. 4,745,138 describe una clase de ésteres parciales de anhídrido de peso molecular bajo que contienen copolímeros capaces de suministrar composiciones líquidas no acuosas curables con energía para la fabricación 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 funcionar como anhídrido libres y que se dice que son particularmente adecuados para mejorar la adhesión de las capacidades de dispersión de las resinas aglutinantes. 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 monohídrico alquilo. En virtud de la introducción de los sustituyentes hidrófobos (particularmente los ésteres de alcoholes alquílicos

monohídricos) y la ausencia de los grupos de ácido carboxílico, estas composiciones cubren las películas que son más resistentes al agua y a los solventes que aquellas hechos 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 conjuntamente con los polímeros anteriormente mencionados. Los oligómeros acrilatados (y las soluciones de resina de polímero hechas con oligómero) tienen una viscosidad que típicamente es muy alta para ser utilizada directamente para la elaboración de recubrimientos y tintas de impresión. En la patente estadounidense No. 6.011. 078 se describe el uso de agua como un diluyente para disminuir la viscosidad de las mezclas oligoméricas acrilatadas curables con energía en donde las mezclas se emplean en

aplicaciones de recubrimientos de maderas y pisos. Las formulas indicadas 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 mínima de formación de la película y antes de la exposición a la fuente actínica. Sin la formación de la película antes descrita del curado del polímero reticulado curado con energía resultante tiene una coherencia muy débil, demuestra la falta de adherencia a un sustrato, y no suministra la resistencia a la fricción requerida. Adicionalmente, la(s) etapa(s) adicional(es) de secado hacen lenta o retrasan la velocidad de impresión e incrementan la posibilidad de que se produzcan defectos en la superficie, (por ejemplo pérdida de brillo).

En M. Philips, J. M. Loutz, S. Peeters, L. Lindekens, Polymers Saint Colour J., 183, #4322, p. 38 (1993) se describen Los poliésteres acrílicos funcionales que contienen estructuras salinas. Estos son combinados con monómeros hidrofílicos (por ejemplo los diacrilatos de polietilenglicol) y agua para elaborar recubrimientos protectores curables con radicación. Las combinaciones son descritas como soluciones homogéneas que se pueden

recubrir y curar con radiación empleando fotoiniciadores UV y solubles en agua para generar recubrimientos resistentes a la fricción y al lavado.

También, ver J. M. Loutz, S. Peeters, L. Lidekens, 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 constan de una fracción de masa de resina alta (mayor de 65% en peso del vehículo). Típicamente, más del 30% en peso de agua sobre la base de líquidos totales (vehículo) produce una disminución en el desempeño de los ejemplos suministrados. Por esta razón se recomienda un porcentaje de peso de agua menor al 10%; incluso, en éste contenido de agua "se recomienda una etapa térmica sin destello con el fin de evitar la formación de microporos en la película".

Para elaborar tintas de impresión acuosas que: no requieren secado antes de la curación, se curan para adherirse mejor, ofrecen películas resistentes a la abrasión y se caracterizan por un mínimo olor y una baja extracción, se necesitan mezclas de oligómeros acrilatados altamente funcionales y polímeros en soluciones acuosas o en una microesulsión acuosa estable

termodinámicamente en viscosidades inferiores a 500 cP (25° C, 10 s-1) toleradas sobre prensas típicas (por ejemplo, pantallas flexo, de grabado, y rotatorias). La formulación de tales sistemas para contener tanto componentes hidrofílicos, como hidrófobos, polímeros altamente funcionales y oligómeros, y a niveles de agua que excedan el 25% del peso (no incluyendo sólidos dispersados) con el fin de controlar la viscosidad sin sacrificar la velocidad de curado es un reto que no se cumple en el estado de la técnica anterior.

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención es un compuesto acuoso de tinta de impresión curable con energía que se compone de un colorante metálico, y un vehículo homogéneo que tiene como 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 que logran alcanzar más del 25% en peso de agua a menos del 60% en peso de resina en la masa de líquido total.

Una modalidad adicional de la invención, es un compuesto acuoso de tinta de impresión curable con energía y que comprende un colorante metálico en un vehículo homogéneo y que tiene como compuestos agua y resina etilénicamente insaturada que a su vez contiene grupos funcionales ácidos y básico es neutralizados. Preferiblemente, estos componentes están en tales proporciones para lograr más del 40% en peso de agua en el vehículo.

Las condiciones que permiten que los compuestos antes descritos se definan como homogéneos están representadas por la temperatura, la humedad y la presión del medio ambiente existentes al momento del curado

Además, se prefiere que los vehículos líquidos de los compuestos se encuentren también a temperatura, humedad y presión ambientales.

Una modalidad adicional de la invención es un método para impresión usando una tinta de impresión metálica resistente al agua, curada 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, combinado con un colorante metálico, sometiendo dicho sustrato a una fuente de radiación actínica antes de la remoción del agua, formando de esta manera una impresión metálica resistente al agua curada con energía.

Otra ventaja de esta invención se hace evidente a partir de la siguiente descripción y de las reivindicaciones adjuntas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La invención puede entender de una manera más clara a través de las ilustraciones que acompañan el presente documento.

La figura 1 es un diagrama de fase triangular de tres componentes, 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 vértice es un componente puro y cada punto en y dentro del diagrama corresponde a una fracción de masa (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 es 1,0, es decir 100% en porcentaje de 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 e interpretando la intersección de estas líneas (por ejemplo a-a', b-b', c-c' para el punto (18)) sobre las escalas combinadas binarias que comprenden los lados de la figura. Nosotros estamos interesados en las regiones homogéneas de baja viscosidad de éste diagrama.

La figura 2 es un diagrama de fase de cuatro componentes en tetraedro 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 nuevo, cada vértice es un componente puro y cada punto en o dentro del diagrama corresponde a una fracción de masa (expresada como porcentaje en peso) de cada uno de los cuatro componentes de tal forma que la suma de las fracciones de masa es 1,0 (o 100% en peso). Las fracciones de masa son interpretadas por la intersección de los planos paralelos a la cara opuesta del vértice del componente puro en cuestión con las escalas combinadas binarias que son los lados de la figura. La figura 1 es una de las caras de

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

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención indica o enseña la preferencia de estos compuestos acuosos homogéneos curables con energía, para la fabricación de tintas de impresión. Estos compuestos pueden estar formados 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. De preferencia, estos compuestos se encontrarán en proporciones y estructuras tales que les permitan alcanzar un porcentaje de agua mayor que el 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 homogéneas 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 o proporción de agua puede ser libremente ajustada para

lograr cualquier viscosidad para una aplicación específica deseada y para asegurar que el curado sea 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 del compuesto. 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 ya que nosotros podemos ahora utilizar componentes metracrilatados de bajo peso molecular aunque aún manteniendo una viscosidad apropiadamente baja. La resina es completamente soluble en agua incluso 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 estabilizar una composición de fase simple acuosa, por el contrario, se permite dicho nivel por la incorporación de elementos hidrófobos en la resina y por 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 designar dos o más componentes que forman una solución, 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.

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 verdadera apliquen (excepto quizás para la longitud de onda de luz dispersada al máximo). 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, sino que la base de la fórmula es una solución de los componentes descritos 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 rayo 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 una 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 inyección de tinta hasta tintas de pasta de mayor viscosidad. Las temperaturas en las cuales los compuestos 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 sea de fase simple a la temperatura que corresponde al punto de curación.

Los compuestos 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 ilustrar las composiciones curables con la energía acuosa terciaria y cuaternaria de

la presente invención y no están necesariamente dibujadas a escala o reflejan ninguna transición de fase actual ligada entre estas regiones en el diagrama de fase.

La región de mayor interés en el diagrama de fase triangular (10) en la **figura 1** está incluida por el fragmento trapezoidal sombreado transversal (15) con su alto contenido de resina limitado por 60% en peso de línea de resina; su bajo contenido 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 del compuesto 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 X del area sombreada 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 define 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 de 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 sombreado (12) también se ilustra en esta cara. Otro

límite de fase importante (22) se muestra en la cara A-B-D que comparte un punto en el binario A-B con la curva de punto sombreado previamente referida y se extiende hasta el punto D. En relación a los segmentos de volumen internos similares a una caja (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 sombreado 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 insoluble en agua empleado en la mezcla cuaternaria así como también otros factores tales como la temperatura exacta y la interacción con otros componentes no principales de la composición.

AGUA

Un componente principal de los compuestos 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 por la libertad de ajustar la viscosidad sino también con el fin de que el agua por encima de cierto límite sea suministrada en el punto de curado para mantener la fluidez y la baja tensión del oxígeno cuando ocurren simultáneamente la curación y el secado.

Oligómero 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 opción más apropiada depende de la estructura tanto de la resina como del extendedor oligomérico y del tipo de propiedad más deseado (por ejemplo resistencia a rasguños o resistencia al agua).

El oligómero soluble en agua forma, preferiblemente una solución acuosa dentro de las proporciones restringidas de los componentes de oligómero/agua. Así, un "oligómero parcialmente soluble en agua" es un oligómero que es 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% y hasta aproximadamente el 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. Éste también 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 y combinaciones de estos. Típicamente, el oligómero soluble en agua contendrá uno o más grupos acrilato o metracrilato. 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, poliéter acrilatos, poliéter 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, los oligómeros 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 este caso, se emplea una combinación, 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 se degradará.

Resina Etilénicamente Insaturada Soluble en Agua

La resina etilénicamente insaturada soluble en agua forma un compuesto estable de fase simple con proporciones extensivas de componentes binario oligómero/agua, que comprende por lo menos un porcentaje en peso de agua del 10 al 80% o más, en el líquido total. Como se definió anteriormente en referencia al segmento de línea (A_C) en la figura anexa, una resina es "soluble en agua" si, tal y como se define en 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 realmente tengan un peso molecular mayor. El promedio de peso molecular deseado es mayor de 1.000 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. Esto se realiza al incorporara estructuras hidrofílicas (por ejemplo grupos iónicos y que se unen a hidrógeno tales como carboxilo) e hidrófobicas (por ejemplo hidrocarburos sustanciales) (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 un amino) 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

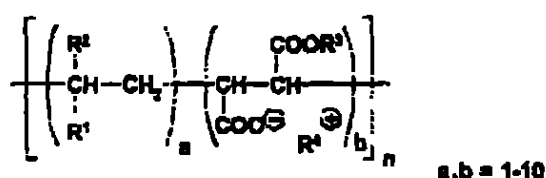
preferiblemente tres a cinco por mol; y más de seis de tales funciones por mol. Los grupos funcionales de ácido carboxílico, que son neutralizados con una base, están en tal número como para generar un número ácido mayor de 80 (mg de KOH para neutralizar completamente 100 g de resina) para asegurar la 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.

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, incrementando 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.

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 un porcentaje en peso de resinas del 39-41%, sólidas en agua y neutralizadas 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 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 por polimerización de adición de radical libre inducida por radiación. 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 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 anexa, 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 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. Grupos representativos de tales compuestos incluyen por ejemplo: dipropilenglicol diacrilato; tripropilenglicol diacrilato; butanodiol diacrilato; exanodiol diacrilato; hexanodiol diacrilato alcoxilado; trimetilpropano triacrilato; trimetilpropano triacrilato alcoxilado; di (trimetilol 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; trimetil propano trimetacrilato; trimetanol propano triamtoxilato alcoxilado; di (trimetanol propano triacrilato); glicerol propoxi trimetacrilato; pentaeritritol trimetracrilato; pentaeritritol trimetacrilato alcoxilado; di (pentaeritritol trimetacrilato); neopentaglicol dimetacrilato; neopentaglicol dimetacrilato alcoxilado; y combinaciones similares 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; poliéter 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 Acuosas 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 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 de radical 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 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 se hará evidente en los ejemplos enunciados a continuación.

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

La figura 2 ilustra las soluciones cuaternarias curables con energía de fase simple 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. 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 del punto sombreado (12). Su forma general en la dirección (D) se indica mediante la curva del punto sombreado (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 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 controlada por la cantidad total del componente de material hidrófobo (D) que incluye aquella porción que viene del componente parcialmente soluble en agua (B) y cualquier recubrimiento y curación aditiva (vide infra) que da una estructura y cantidad de resina (C) pueda ser compatible con gran cantidad de agua.

La adición de (D) a un punto rico en agua (23) se traslada de una composición homogénea a un compuesto que parece ser más 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 (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 pequeños dispersados microscópicamente (D) dispersados allí.

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 se tiene éxito, 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 el compuesto se formule específicamente para usarse en el curado con rayo 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 la 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 cercanas al ultravioleta, las visibles o las espectrales cercanas al infrarrojo. 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 Preparadas a partir de Soluciones Acuosas.

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

Un pigmento metálico y un compuesto homogéneo, acuoso y compuestos acuosos 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 metálico dispersado allí. Los pigmentos metálicos apropiados para ser usados en la presente invención incluyen pigmentos metálicos convencionales y dispersiones de pigmentos metálicos tales como las dispersiones de pigmentos metálicos plata y las dispersiones de pigmento metálico oro (por ejemplo RV 5025 RV 5049, comercialmente disponibles de Eckart America L.P., Painesville, oh, U.S.A.) 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 alquilen) 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.

Adyuvantes

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

Una modalidad de esta invención es un método para formar una película y/o una imagen de tinta metálica 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 ésta 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. Como ventaja adicional, los compuestos de ésta invención se curan sin remover el agua con anterioridad.

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 ante la oficina de marcas y patentes de los Estados Unidos en febrero 19, 2002, y que se incorpora aquí como referencia.

Una modalidad de esta invención dirigida a un método para formar una tinta metálica resistente al agua curada o un recubrimiento comprende la aplicación de un compuesto acuoso curable con energía a un sustrato 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 metálica 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 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 sin el colorante como un recubrimiento en una capa uniforme empleando una 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 flexografía, el grabado, el Screen, litografía, e impresión de inyección de tinta.

El curado iniciado con radiación actínica se hace de manera más efectivamente cuando el agua de la fórmula se tiene a disposición. El agua como solvente baja la viscosidad permitiendo a los sitios reactivos de polimerización para difundirse en el sistema y propagarse 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 la reducción 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 los rayos de electrones bajo flujo de nitrógeno generan calor y un flujo de gas que acelera la remoción del 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 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 se acerca al límite crítico. 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 una 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 de tinta metálica 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 de tinta metálica de impresión acuosas curables con energía de fase simple de esta invención serán ahora ilustradas por los siguientes ejemplos; sin

embargo, la especificación no se pretende limitar las especificaciones allí descritas.

Ejemplo 1

Barniz de Disminución

A la sal de resina acuosa descrita en la Aplicación de Patente Estadounidense co-pendiente USSN _____ (58 gr o 10%, un concentrado de resina que contiene un porcentaje en peso del 41.5% de resina sólida en agua, neutralizada con amina [Sun 924-1069, de Sun Chemical Corporation, Fort Lee, NJ] a un pH de 6.5) se añadió el oligómero etilénicamente insaturado, parcialmente soluble en agua (68.5%, Laromer 8765 es una marca registrada y un producto comercialmente disponible de BASF Corporation, Mount Olive, NJ) y (10.5%, Sartomer SR610 el cual es un producto comercialmente disponible de Sartomer Company, Exton PA, USA). Luego se añadieron un estabilizador UV (0.6%, Florstab UV-1, producto de Kromachem Limited, Wartford, England, comercialmente disponible), un surfactante (2.0%, Silwet L-7604, producto de OSI, comercialmente disponible), un desespumante de silicona (0.1%, BYK 019, BYK Chemie GMBH, Wessel, Germany), amoniaco (0.3% conteniendo un 30% de NH_4OH) y agua (8%), y la composición resultante fue agitada con una

mezcladora de cuchilla Cowles para producir una mezcla homogénea.

Ejemplo 2

Formulación de la tinta plateada

La fórmula del barniz de disminución descrito en el Ejemplo 1 (60%) se añadió a una dispersión del pigmento metálico plateado (40.0%, RV5025, producto de Eckart America L.P, Painsville, Ohio, USA, comercialmente disponible) y se mezcló hasta formar una fase simple.

Ejemplo 3

Formulación de la tinta dorada

La fórmula del barniz de disminución descrito en el Ejemplo 1 (60%) se añadió a una dispersión del pigmento metálico plateado (40.0%, RV5049, producto de Eckart America L.P, Painsville, Ohio, USA, comercialmente disponible) y se mezcló hasta formar una fase simple.

Aquellas desarrolladas en el estado de la técnica con el beneficio de las enseñanzas de la presente invención tal y como se expuso anteriormente, pueden producir numerosas modificaciones de ellas.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Un compuesto de tinta de impresión, acuoso, curable con energía que comprende:

(i) Un colorante metálico y

(ii) Un vehículo curable con energía hecho de un compuesto acuoso de fase simple, de:

(a) agua;

(b) un oligómero etilénicamente insaturado; y

(c) una resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales ácidos o básicos neutralizados;

2. La composición de la Reivindicación 1 que comprende un fotoiniciador

3. El compuesto acuoso, curable con energía de tinta de impresión de la Reivindicación 1 donde la cantidad de agua es mayor que el 25% en peso.

4. El compuesto acuoso, curable con energía de tinta de impresión de la Reivindicación 1 donde el porcentaje de la resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales ácidos y básicos es menor que el 60% en peso.
5. El compuesto acuoso, curable con energía de tinta de impresión de la Reivindicación 4 donde la cantidad de agua es mayor que el 25% en peso.
6. El compuesto acuoso, curable con energía de tinta de impresión que comprende:
 - i) Un colorante metálico;
 - ii) Un vehículo curable con energía hecho a partir de un compuesto acuoso de fase simple de:
 - a) agua; y b) una resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales ácidos y básicos.
7. El compuesto de la Reivindicación 5 conteniendo, además, un fotoiniciador.

8. El compuesto de la Reivindicación 6 donde la cantidad de agua es mayor al 26% en peso.

9. Un método de impresión que emplea una tinta de impresión, curable con energía, resistente al agua que comprende:

i) aplicar al sustrato un compuesto curable con energía, que contiene:

a) un colorante metálico

b) un vehículo líquido curable con energía hecho a partir de un compuesto acuoso homogéneo de un oligómero etilénicamente insaturado, una resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales ácidos y básicos, y agua.

c) y opcionalmente, conteniendo un fotoiniciador

ii) someter el sustrato a radiación actínida formándose, allí, un producto impreso curado con energía, resistente al agua.

10.El método de la Reivindicación 9 donde el oligómero es una mezcla de un oligómero parcialmente soluble en agua y un oligómero insoluble en agua.

11.El método de la Reivindicación 9 donde el la cantidad de agua es mayor al 25% en peso.

12.El método de la Reivindicación 9 donde el porcentaje de la resina etilénicamente insaturada que contiene grupos funcionales ácidos y básicos es menor al 60% en peso.

13.El método de la Reivindicación 12 donde la cantidad de agua es mayor que el 25% en peso.

14.Un método de impresión que emplea una tinta de impresión curable con energía y resistente al agua, que comprende:

- i) aplicar al sustrato un compuesto curable con energía, que contiene:
 - a) un colorante metálico;
 - b) un vehículo líquido curable con energía hecho a partir de un compuesto acuoso de fase

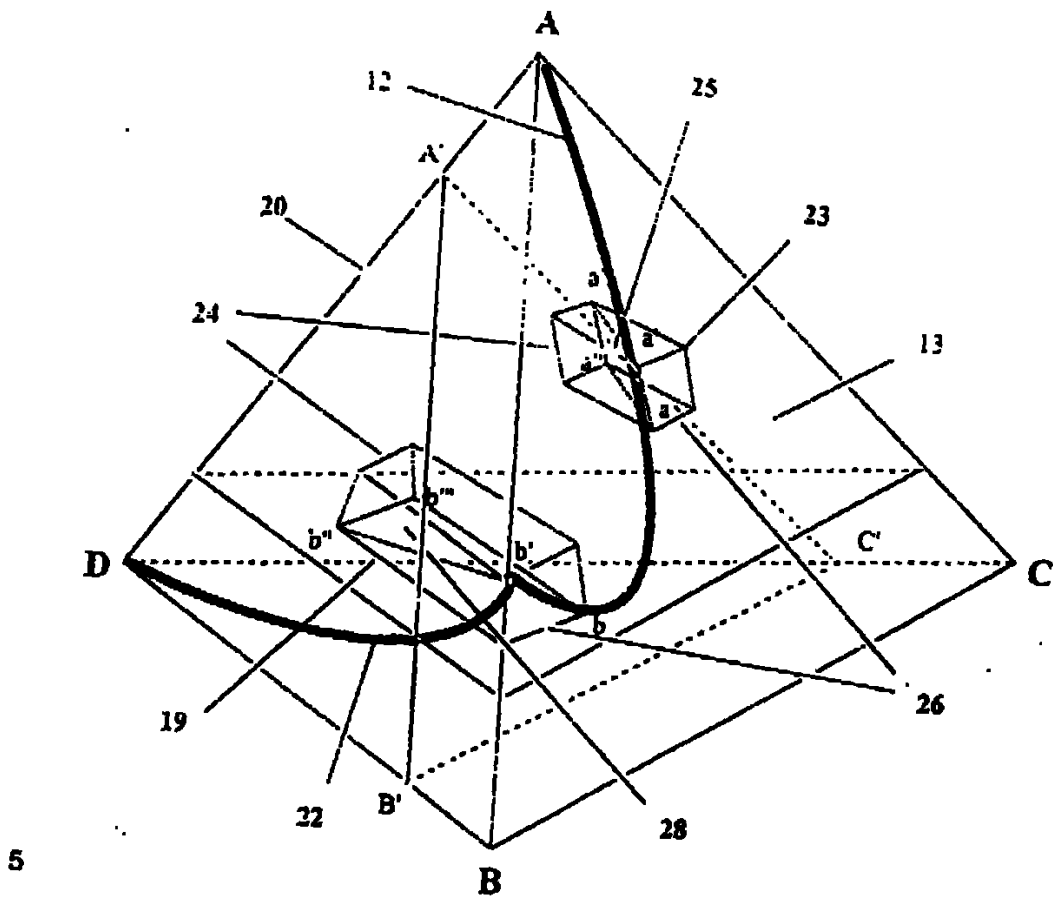
simple de una resina etilénicamente insaturada, que contiene grupos funcionales ácidos y básicos, y agua.

c) y opcionalmente, conteniendo un fotoiniciador

ii) someter el sustrato a radiación actínida formándose, allí, un producto impreso curado con energía, resistente al agua.

15. El método de la Reivindicación 14 donde la cantidad de agua es mayor que el 26% en peso.

FIGURA 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/039947

hcr

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D11/10 C09D11/00 C09D11/02

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

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	US 2003/152715 A1 (BECK ERICH ET AL) 14 August 2003 (2003-08-14) paragraphs '0104!, '0033!, '0039!, '0155!, '0160!	1-14
Y	WO 03/093378 A (SUN CHEMICAL CORPORATION; TURGIS, JEAN DO; JONES, RICHARD, M; GAUDL, K) 13 November 2003 (2003-11-13) claims; examples	1-14
Y	US 4 264 483 A (LAUFER ET AL) 28 Apr 11 1981 (1981-04-28) column 6, lines 15-17	1-14
Y	US 4 113 895 A (WATT ET AL) 12 September 1978 (1978-09-12) column 6, lines 18-20	1-14
-/-		



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 claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)

"O" document relating 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.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 2005

Date of mailing of the international search report

10/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 6016
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 940-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 940-3016

Authorized officer

Ellrich, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US2004/039947

105

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/40630 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC; AUSCHRA, CLEMENS; MUEHLEBACH, AN) 13 July 2000 (2000-07-13) page 11, lines 9,10 page 13, line 5 page 17, lines 16,21	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/039947

Patent document cited in search report	Publication class	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003152715	A1	14-08-2003	DE 10035961 A1	07-02-2002
			AU 7977601 A	05-02-2002
			WO 0208346 A1	31-01-2002
			EP 1311632 A1	21-05-2003
			JP 2004504473 T	12-02-2004
WO 03093378	A	13-11-2003	AU 2003249612 A1	17-11-2003
			CA 2484350 A1	13-11-2003
			EP 1504067 A1	09-02-2005
			WO 03093378 A1	13-11-2003
			US 2004157959 A1	12-08-2004
US 4264483	A	28-04-1981	AU 8421975 A	24-02-1977
			CA 1094245 A1	20-01-1981
			CS 192520 B2	31-08-1979
			DE 2537783 A1	04-03-1976
			ES 440394 A1	01-06-1977
			FR 2330748 A1	03-06-1977
			FR 2303035 A1	01-10-1976
			GB 1490429 A	02-11-1977
			GB 1490428 A	02-11-1977
			JP 51077407 A	05-07-1976
			NL 7509972 A	25-02-1976
			SE 7509335 A	24-02-1976
			YU 214875 A1	31-05-1982
			ZA 7505337 A	28-07-1976
US 4113895	A	12-09-1978	AU 507630 B2	21-02-1980
			AU 3037377 A	17-05-1979
			CA 1074253 A1	25-03-1980
			DE 2751612 A1	24-05-1978
			FR 2371241 A1	16-06-1978
			GB 1554519 A	24-10-1979
			JP 1318895 C	29-05-1986
			JP 53067517 A	16-06-1978
			JP 60040997 B	13-09-1985
WO 0040630	A	13-07-2000	AU 753012 B2	03-10-2002
			AU 2286500 A	24-07-2000
			BR 9916725 A	11-09-2001
			CA 2352155 A1	13-07-2000
			CN 1333790 A	30-01-2002
			WO 0040630 A1	13-07-2000
			EP 1155060 A1	21-11-2001
			JP 2002534542 T	15-10-2002
			US 2004143032 A1	22-07-2004



Expediente No		06064917	No de Folio
Item		No de unidades	
1	CD		
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA	1	
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA		
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO		
10	OTROS:		

Observaciones: Arte final



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ◆ Descripción de la invención
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas

☒
☒
☒
☒
☒

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 y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ◆ Indicación de que se 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 trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Fernando B

Firma Responsable

Fecha 5 - JUL - 6

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

79

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCI

Bogotá,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ D'ALEMAN DILIA MARIA
Apoderado(a) y/o Representante de
SUN CHEMICAL CORPORATION

REFERENCIA	Radicación No.	6 64917
	Solicitud internacional	US2004/039947
	Fecha inicio fase nacional	05/07/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	10457

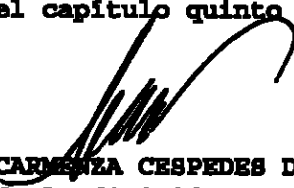
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se 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. Debe aclarar el número de la publicación internacional, por cuanto el presentado en el petitorio fase nacional, no coincide con el consignado en el formulario de publicación internacional aportado.

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.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____ 15 SET. 2006
adpall