

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-501133

(P2005-501133A)

(43) 公表日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int.C1.⁷

F 1

テーマコード(参考)

C08G 63/91

C08G 63/91

4 J 0 2 9

C09D 11/00

C09D 11/00

4 J 0 3 9

// C08F 299/04

C08F 299/04

4 J 1 2 7

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2003-500150 (P2003-500150)
 (86) (22) 出願日 平成14年5月14日 (2002.5.14)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年11月21日 (2003.11.21)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2002/005284
 (87) 國際公開番号 WO2002/096971
 (87) 國際公開日 平成14年12月5日 (2002.12.5)
 (31) 優先権主張番号 09/864,211
 (32) 優先日 平成13年5月25日 (2001.5.25)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

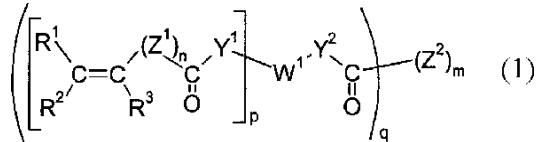
(71) 出願人 502358717
 ユセベソシエテアノニム
 ベルギー国 ブリュッセル、アレード
 ラルシェルシュ 60
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村肇
 (74) 代理人 100107504
 弁理士 安藤克則
 (74) 代理人 100102897
 弁理士 池田幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】重合体組成物及びその使用

(57) 【要約】

a) エステル化反応において、(i) 複数の異なるポリオールを、(ii) 複数の異なるポリカルボン酸及び/又はその前駆体と、得られるポリエステル中に複数の遊離ヒドロキシ基を保持し、かつ、得られる生成物中に実質的な量の未架橋ポリエステルを保持するように、反応させる工程、次いで、b) 得られるポリエステルの混合物中に存在する遊離ヒドロキシ基の実質的に全てを、アクリル化剤と反応させて、ヒドロキシ(OH)価(ASTM E 222-73を使用して測定される)が約100mg KOH/g以下の混合物を形成させる工程を含む方法。平版印刷又はフレキソ印刷インク用の組成物としての混合物の使用。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 1 の化合物を少なくとも 1 つ含有する組成物であって、下記を含む前記組成物。

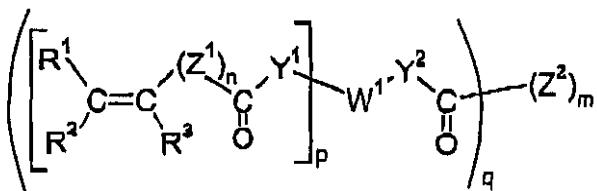
(a) 一般式 1 の少なくとも 3 つの異なる化合物、

(b) W^1 に結合した部分の少なくとも 3 つが異なる、一般式 1 の少なくとも 1 つの化合物、及び / 又は、

(c) 一般式 1 の化合物及び / 又はその成分から誘導され得る少なくとも 2 つの異なるポリオールを更に含有する

【化 1】

10



一般式 1

(式中、

20

n 及び / 又は m は独立して、0 又は 1 を表す。

p 及び / 又は q は独立して、1 ~ 5 の整数を表す。

R^1 ~ R^3 は独立して、H、任意の置換基、及び / 又は、 $C_{1~30}$ のオルガノを表す。

Y^1 及び Y^2 は独立して、オキシ、チオキシ、及び / 又は、任意にオルガノ置換されたイミノを表す。

Z^1 及び Z^2 は独立して、任意の置換基及び / 又は $C_{1~60}$ のオルガノから選択される 2 値の部分を表す。

W^1 は、 Y^1 及び Y^2 部分のそれぞれが同じ原子及び / 又は異なる原子に結合し得る、1 値 ~ 6 値の $C_{1~30}$ のオルガノ部分を表す。)

【請求項 2】

30

一般式 1 において、 R^1 ~ R^3 が独立して、H、任意の置換基、及び / 又は、任意に置換された $C_{1~18}$ のヒドロカルボ基である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

R^1 ~ R^3 が独立して、H、及び / 又は、任意に置換された $C_{1~12}$ のヒドロカルボである、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

R^1 ~ R^3 が独立して、H、及び / 又は、 $C_{1~4}$ のヒドロカルボ基である、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

R^1 ~ R^2 が共に H であり、かつ、 R^3 が独立して H 又はメチルである、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

R^1 が H であり、 R^2 が H であり、かつ、 R^3 が H である、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

一般式 1 において、 Y^1 及び Y^2 が独立して、- O -、- N ($C_{1~12}$ のヒドロカルボ) -、又は、- NH - である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

Y^1 及び Y^2 が独立して、- O -、又は、- NH - である、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 9】

Y^1 及び Y^2 が共に - O - である、請求項 10 に記載の組成物。

40

50

【請求項 10】

一般式1において、nが0であり、mが1であり、pが3であり、かつ、qが2である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 11】

一般式1において、Z¹及びZ²が独立して、任意に置換されたC₆~₆₀のヒドロカルボである、請求項1に記載の組成物。

【請求項 12】

Z¹が存在せず、かつ、Z²がC₆~₁₈のアリーレン、又は、C₂₀~₆₀のヒドロカルビレンを表し、一方が任意に1~10のヒドロカルビリデン基を含む、請求項11に記載の組成物。

10

【請求項 13】

Z¹が存在せず、かつ、Z²が、C₆~₁₂のアリーレン、又は、アルケニル基を4つ含有するC₂₀~₄₀のヒドロカルビレンを表す、請求項12に記載の組成物。

【請求項 14】

一般式1において、W¹が、Y¹及びY²部分のそれぞれが異なる原子に結合する、4価のC₁~₂₀のオルガノを表す、請求項1に記載の組成物。

【請求項 15】

W¹が、任意に1又はそれ以上のオキシ基を含有する、4価のC₁~₁₅のヒドロカルビレンを表す、請求項14に記載の組成物。

【請求項 16】

下記を含む組成物であって、該混合物が、異なる末端基を有する少なくとも1つの重合体又は化合物を含有することを特徴とする前記組成物。

(I) それぞれが2つの末端オルガノ部分及び中心オルガノ部分を含み、それぞれの末端部分が3つのヒドロカルビリデニルカルボニルオキシ基を含有し、かつ、それぞれの末端部分がオキシカルボニル基によって中心部分に結合している、複数の異なる化合物及び/又は重合体、

(II) 少なくとも3つのヒドロカルビリデニルカルボニルオキシ基を含む、複数の異なる末端キャッピング試薬

20

【請求項 17】

下記工程を含む方法。

30

(a) エステル化反応において、

(i) 複数の異なるポリオールを、

(ii) 複数の異なるポリカルボン酸及び/又はその前駆体と、得られるポリエステル中に複数の(好ましくは3つの)遊離ヒドロキシ基を保持し、かつ、得られる生成物中に実質的な量の未架橋ポリエステルを保持するように、反応させる工程、次いで、

(b) 得られるポリエステルの混合物中に存在する遊離ヒドロキシ基の実質的に全てを、アクリル化剤と反応させて、異なるポリオールから誘導される、末端にエステル基を有する、少なくとも1つのアクリル化されたポリエステル、及び、複数のアクリル化されたポリオールを含有する、ヒドロキシ(OH)値(ASTM E222-73を使用して測定される)が約100mg KOH/g以下で、任意にはヒドロキシ含有種が実質的に存在しない、混合物を形成させる工程

40

【請求項 18】

請求項17に記載の方法によって得られた、及び/又は、得られ得る組成物。

【請求項 19】

適するキャリア媒体と、前項いずれか一項に記載の組成物を混合する工程を含む、インクの製造方法。

【請求項 20】

請求項19に記載の方法によって得られた、及び/又は、得られ得るインク。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えは平版印刷及び/又はフレキソ印刷インクを配合するための、バインダー、及び/又は、研磨ビヒクルとして、インク中で使用する、改良された樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

以前のポリエステルアクリレート樹脂は、バインダーとして使用することが知られているが、これらは、費用及び/又は性能に関して欠点がある。費用と性能との間の要求されるバランスを有する樹脂組成物を得るために、或る公知のポリエステルアクリレートを混合することが提案されている。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0003】

驚いたことに、本出願人は、或る公知のポリエステルアクリレートを調製するのに使用される試薬（重合体前駆体等）が、共に混合され、单一工程及び/又は单一容器で、インシチュウで反応させられる場合、得られる生じた重合体は、別々に製造され、次いで物理的な混合物（blend）及び/又は混合物（mixture）中で混合された場合のかかる重合体の混合物と比較して、向上した特性を有することを見出した。

【0004】

それ故に、本発明によると広く、一般式1の少なくとも1つの化合物を含む組成物であって、下記を含む前記組成物が提供される。：

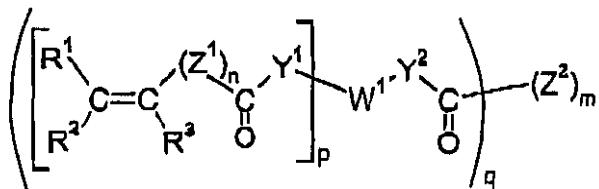
(a) 一般式1の少なくとも3つの異なる化合物、

(b) W^1 に結合した部分の少なくとも3つが異なる、一般式1の少なくとも1つの化合物、及び/又は、

(c) ポリオール及び/又は一般式1の化合物から誘導され得るポリオールから選択される少なくとも2つの異なる化合物を更に含有する

【0005】

【化1】



一般式1

【0006】

(式中、

n 及び/又は m は独立して、0又は1を表す。

p 及び/又は q は独立して、1~5の整数を表す。

R^1 ~ R^3 は独立して、H、任意の置換基、及び/又は、 $C_{1~30}$ のオルガノを表す。

Y^1 及び Y^2 は独立して、オキシ、チオキシ、及び/又は、任意にオルガノ置換されたイミノを表す。

Z^1 及び Z^2 は独立して、任意の置換基及び/又は $C_{1~60}$ のオルガノから選択される2価の部分を表す。

W^1 は、 Y^1 及び Y^2 部分のそれぞれが同じ原子及び/又は異なる原子に結合し得る、1価~6価の $C_{1~30}$ のオルガノ部分を表す。)

10

20

30

40

50

【0007】

本明細書中的一般式1の更なる任意の特徴を以下に与える。

好ましくは、 $R^1 \sim R^3$ は独立して、H、任意の置換基、及び/又は、任意に置換された $C_{1 \sim 18}$ のヒドロカルボである。

より好ましくは、 $R^1 \sim R^3$ は独立して、H、及び/又は、任意に置換された $C_{1 \sim 12}$ のヒドロカルボである。

最も好ましくは、 $R^1 \sim R^3$ は独立して、H、及び/又は、 $C_{1 \sim 4}$ のヒドロカルボである。

特には、 $R^1 \sim R^2$ が共にHであり、かつ、 R^3 が独立してH又はメチルである。

例において、 R^1 がHであり、 R^2 がHであり、かつ、 R^3 がHである。

【0008】

好ましくは、 Y^1 及び Y^2 は独立して、-O-、-N($C_{1 \sim 12}$ のヒドロカルボ)-、又は、-NH-である。

より好ましくは、 Y^1 及び Y^2 は独立して、-O-、又は、-NH-である。

例において、 Y^1 が-O-であり、かつ、 Y^2 が-O-である。

好ましくは、nは0であり、mは1であり、pは3であり、及び/又は、qは2である。

【0009】

好ましくは、 Z^1 及び Z^2 は独立して、任意に置換された $C_{6 \sim 60}$ のヒドロカルボである。

より好ましくは、 Z^1 が存在せず、かつ、 Z^2 が $C_{6 \sim 18}$ のアリーレン、又は、 $C_{20 \sim 50}$ のヒドロカルビレンを表し、一方が任意に1~10のヒドロカルビリデン基を含む。

最も好ましくは、 Z^1 が存在せず、かつ、 Z^2 が $C_{6 \sim 12}$ のアリーレン、又は、アルケニル基を4つ含有する $C_{20 \sim 40}$ のヒドロカルビレンを表す。

【0010】

本発明の組成物に、及び、その使用に好ましい更なる成分は、米国特許第3952032号明細書に記載されるアクリル組成物に与えられている成分のいずれかからなり、その内容は、参照することによってここに組入れられる。

【0011】

好ましくは、 W^1 は、 Y^1 及び Y^2 部分のそれぞれが異なる原子に結合する、4価の $C_{1 \sim 20}$ のオルガノを表す。

より好ましくは、 W^1 は、任意に1又はそれ以上のオキシ基を含有する、4価の $C_{1 \sim 15}$ のヒドロカルビレンを表す。

【0012】

本発明の広い他の見地により、下記を含み、該混合物が、異なる末端基を有する少なくとも1つの重合体又は化合物を含有することを特徴とする組成物が提供される。

(I) それぞれが複数の、好ましくは5つまでの末端オルガノ部分及び中心オルガノ部分を含み、それぞれの末端部分が少なくとも3つ、好ましくは6つまでヒドロカルビリデニルカルボニルオキシ基を含有し、かつ、それぞれの末端部分がオキシカルボニル基によって中心部分に結合している、複数の異なる化合物及び/又は重合体、

(II) 複数の、好ましくは少なくとも3つのヒドロカルビリデニルカルボニルオキシ基を含む、複数の異なる末端キャッピング試薬

【0013】

本発明の広い他の見地により、下記工程を含む方法が提供される。

(a) エステル化反応において、

(i) 複数の(好ましくは2つの)異なるポリオール(好ましくはテトラオール)を、

(ii) 複数の(好ましくは2つの)異なるポリカルボン酸(好ましくは二酸)及び/又はその前駆体(無水物等)と

、得られるポリエステル中に複数の(好ましくは3つの)遊離ヒドロキシ基を保持し、かつ、得られる生成物中に実質的な量の未架橋ポリエステルを保持するように、反応させる工程、次いで、

(b) 得られるポリエステルの混合物中に存在する遊離ヒドロキシ基の実質的に全てを、アクリル化剤(好ましくはメタクリル酸及び/又はアクリル酸)と反応させて、異なるポ

10

20

30

40

50

リオールから誘導される、末端にエステル基を有する、少なくとも1つのアクリル化されたポリエステル、及び、複数のアクリル化されたポリオールを含有する、ヒドロキシ(OH)価(ASTM E 222 - 73 を使用して測定される)が約 100 mg KOH / g 以下、好ましくは 40 mg KOH / g 以下である、混合物を形成させる工程
好ましくは、生成物混合物は、遊離ヒドロキシ基が実質的に存在しない。

【 0014 】

本発明の方法に使用するのに好ましいポリオールとしては、米国特許第 3952032 号明細書に記載されている組成物を製造するのに適するとして列挙されているいのものも挙げられ、例えば、その中の第 2 欄 49 ~ 65 行目に列挙されているそれぞれのジオール及び / 又はポリオールのいずれかの 2 又はそれ以上である。より好ましいポリオールとしては、以下及び / 又はそれらの混合物のいずれかが挙げられ得る。：エチレンギリコール、プロピレンギリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレンギリコール、ジプロピレンギリコール、ジブチレンギリコール、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、イノシトール、ピニトール、ケブラチトール(quebrachitol)及び / 又は、 - メチルグリコシド、最も好ましくはトリメチロールプロパン及び / 又はペンタエリスリトール。

10

【 0015 】

本発明の方法に使用するのに好ましいポリカルボン酸としては、米国特許第 3952032 号明細書に記載されている組成物を製造するのに適するとして列挙されているいのものも挙げられ、例えば、その中の第 2 欄 1 ~ 46 行目に列挙されているそれぞれのジカルボン酸及び / 又はポリカルボン酸のいずれかの 2 又はそれ以上である。より好ましいポリカルボン酸としては、以下及び / 又はそれらの混合物のいずれかが挙げられ得る。：
二重結合又は三重結合を含む脂肪酸(例えば、商標名エンポール(Empol)で、エマリー(Emery)工業社から商業的に入手可能なものの等)；

20

リノール酸メチルの二量体及びそれらの塩化物

ドデシル - 、テトラデシル - 、ヘキサデシル - 、及び、オクタデシル - コハク酸；
ドデシルチオコハク酸

共役したリノール酸、又は - エレオステアリン酸、シナきり油、及び / 又は、オイチシカ油と、無水マレイン酸のディールスアルダー付加生成物

脂肪酸及び / 又は 1 又はそれ以上の非共役二重結合を含有する油と、無水マレイン酸の反応生成物；

リシノール酸、高級脂肪族アルコール、エポキシ化された高級脂肪酸、ひまし油、及び / 又は、エポキシ化された天然油と、マレイン酸、コハク酸、フタル酸、トリメリト酸、ピロメリト酸、及び / 又は、それらの無水物との反応生成物；

炭素原子を少なくとも 14 有する二量体又は三量体酸、及び、炭素原子が 14 より短い二酸と、ポリヒドロキシル化された化合物とを縮合することによって得られる、カルボキシル基の多いアルキッド樹脂；

亜麻仁油とメルカブト酪酸の付加生成物、リノール酸とチオグリコール酸の付加生成物、及び / 又は、

プラシル酸。

40

【 0016 】

本発明の方法に使用するのに好ましいアクリル化剤としては、本明細書中で定義される通りの 1 又はそれ以上のアクリレート部分が挙げられ、及び / 又は、米国特許第 3952032 号明細書に記載されている組成物を製造するのに適するとして列挙されているいのもののそれぞれのアクリル化剤が挙げられ、例えば、その中の第 2 欄 66 行目 ~ 第 3 欄 20 行目に列挙されているアクリル化剤の 2 又はそれ以上である。より好ましいアクリル化剤としては、以下及び / 又はそれらの混合物のいずれかが挙げられ得る。：無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、及び / 又は、イタコン酸と、 2

50

- ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、8-ヒドロキシ-オクチルアクリレート、10-ヒドロキシデシルアクリレート、及び／又は、12-ヒドロキシデシルアクリレートとの反応生成物；

1モルの無水トリメリト酸、アコニット酸、及び／又は、クエン酸と、2モルのヒドロキシルアルキルアクリレートの反応生成物；及び／又は、

1モルの無水ピロメリト酸又はピロメリト酸と、3モルのヒドロキシルアルキルアクリレートの反応生成物

【0017】

工程(a)及び(b)は、同時であっても、逐次であってもよいが、好ましくは同時である。
10

任意には、工程(a)及び(b)は、中間体の単離及び／又は精製工程なく、同じ容器中で起こる。

【0018】

好ましくは、多酸はまた、芳香族種(ベンゼン環等)等の複数の不飽和基、及び／又は、3～5つ、より好ましくは4つの、エチレン性不飽和二重結合を含有する。

好ましい重合体は、ポリエステルアクリレート重合体である。

好ましいそれぞれの重合体の分子量は、約500ダルトン～約3000ダルトンである。

好ましくは2つの異なる末端キャップ剤が存在する。

【0019】

好ましくは、重合体混合物は、別々に、複数の(より好ましくは2つの)異なる中心部分を含む異なる重合体を含み、それは対称であってもよいし、又は、非対称であってもよく、また付加物が対称であるように、対称の軸に沿って末端基によって置換されていてもよいし、又は、付加物が非対称であるように、非対称に置換されていてもよい。

好ましくは、混合物は、実質的に少量でない量の、6つの重合体を含む。

【0020】

好ましくは、中心の有機部分は、2価のヒドロカルビレン又はジ(ヒドロカルビレン)オキシ部分であり、より好ましくは2価のヒドロカルビレンであり、最も好ましくはアリレン又はポリ不飽和ヒドロカルビレンである。

末端キャッピング試薬から形成される末端基は、1～6の、好ましくは少なくとも3つのアクリレート部分を含み得る。
30

【0021】

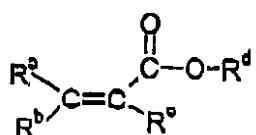
本明細書を通して、用語「アクリレート部分」は、1又はそれ以上の「ヒドロカルビリデニルカルボニルオキシ」官能基、類似体、及び／又は、誘導された部分を含む、オルガノ種を示すために使用され、例えばアクリレート官能基及び／又はそれらの誘導体を含む部分である。「アクリレート部分」は、任意に置換された一般的な，-不飽和酸、エステル、又は他の誘導体を含み得る。

好ましい「アクリレート部分」は、一般式Aによって表される。

【0022】

【化2】

40



一般式A

【0023】

(式中、R^a、R^b、R^c及びR^dはそれぞれ独立して、H、任意の置換基、及び／又は、任
50

意に置換されたオルガノ基、並びに、全ての適するそれらの異性体、同じ種でのそれらの組み合わせ、及び／又は、それらの混合物を表す。）

【0024】

一般式Aのより好ましい部分（それらの異性体、及び、混合物を含む）は、R^a、R^b、R^c及びR^dが独立して、H、任意の置換基、及び、任意に置換されたC_{1~10}のヒドロカルビルから選択されるものであり、最も好ましくはH、ヒドロキシ、アミノ、及び、C_{1~6}のヒドロカルビルであり、例えばH、OH、及び、C_{1~4}のアルキルである。

【0025】

都合のよいことには、一般式Aの部分は、R^a及びR^bが独立して、H、メチル、又は、OHであり、かつ、R^cがH又はCH₃（即ち、それぞれアクリレート及びメタクリレート）であるものである。

より都合のよいことには、本発明で使用されるアクリレート部分は、R^aがOHであり、R^bがCH₃であり、かつ、R^cがHであるものであり、及び／又は、一般式Aはアセトアセトキシ官能種の互変体を表す。

最も都合のよいことには、アクリレート部分は、-O-C(=O)-CH₂、-O-C(=O)-C(CH₃)=CH₂、アセトアセトキシ、-O-C(=O)-CH=CH(C₂H₅)(OH)、及び、これらの全ての適する互変体から選択される。

【0026】

一般式Aによって表されるいづれかの適する部分はまた、文脈が示す通りに使用され得ることが理解されるであろう。

本明細書中で使用される一般式において、矢印は、結合点を示す（例えば共有結合）。

【0027】

本明細書中のいづれかの一般式中で表される、一般的な変数のリスト（n、m、及び／又は、p等の）、及び／又は、分類された一般的な部分（R^{1~X}等の）を参照する際に、本明細書で使用される通りの、用語「独立して」は、それらの標示は、それぞれいづれかの数及び／又は列挙されているものから選択される部分を表し、その結果それが互いに同じであってもよいし、及び／又は、適当に異なっていてもよいことを意味する。本明細書中でも使用される通り、用語「独立して」は、適切な場合には、同じ一般式において複数回生じ得る、单一の標示（「n」又はR¹等の）によって表される、一般的な変数及び／又は部分は、その中のそれの例において、例えば、1又はそれ以上の一般的な置換基が、本明細書中の一般式において、1又はそれ以上の他の部分に繰り返して付けられる様な、单一の標示によって示される場合、列挙されているものから選択される、同じ及び／又は異なる値、及び／又は、部分を表し得ることを意味し、これらはそれぞれの場合において互いに同じであってもよいし、及び／又は、異なっていてもよい。

【0028】

本明細書中で使用される通りの用語「任意の置換基」及び／又は「任意に置換された」は（次に他の置換基のリストがない場合）、以下の基（又はこれらの基による置換）の1又はそれ以上を意味する。：カルボキシ、スルホ、ホルミル、ヒドロキシ、アミノ、ニトロ、メルカプト、シアノ、ニトロ、メチル、メトキシ、及び／又は、それらの組み合わせ。これらの任意の基は、複数の（好ましくは2つの）前述の基の、同じ部分における、全ての化学的に可能な組み合わせを含む（例えば、アミノとスルホニルは、お互に直接結合している場合、スルファモイル基を表す。）。好ましい任意の置換基としては、カルボキシ、スルホ、ヒドロキシ、アミノ、メルカプト、シアノ、メチル、及び／又は、メトキシが挙げられる。

【0029】

本明細書中で使用される通りの、用語「有機置換基」及び「有機基」（また、本明細書中で「オルガノ」と略されている）は、1又はそれ以上の炭素原子、並びに、任意に1又はそれ以上の他のヘテロ原子を含む、1価又は多価の部分のいづれか（任意に1又はそれ以上の他の部分に結合している）を意味する。有機基は、炭素を含有する1価の基からなる、オルガノヘテリル基（また、オルガノ元素基（organoelement group）

10

20

30

40

50

p) としても知られている) を含み得り、それは従って有機であるが、それは炭素以外の原子に (例えはオルガノチオ基) 自由原子価を有する。有機基としては、代わりに又は更に、炭素原子に 1 つの自由原子価を有する、官能タイプに係わらない、いずれかの有機置換基を含むオルガニル基が挙げられ得る。有機基としてはまた、複素環式化合物の何れかの環原子から、水素原子を取り除くことによって形成される、1 価の基を含有する、複素環式基が挙げられ得る : (少なくとも 2 つの異なる元素からなる原子を環員として有する環状化合物、このケースでは 1 つが炭素である) 。好ましくは、本明細書中の有機基中の炭素でない原子は、水素、リン、窒素、酸素、シリコン、及び / 又は、硫黄から選択され得り、よりこのましくは水素、窒素、酸素、及び / 又は、リンから選択され得る。

【 0 0 3 0 】

10

最も好ましい有機基としては、以下の炭素含有部分の 1 又はそれ以上が挙げられる。 : アルキル、アルコキシ、アルカノイル、カルボキシ、カルボニル、ホルミル、及び / 又は、それらの組み合わせ ; 以下のヘテロ原子含有部分の 1 又はそれ以上との任意の組み合わせ : オキシ、チオ、スルフィニル、スルホニル、アミノ、イミノ、ニトリロ、及び / 又は、それらの組み合わせ。有機基は、複数の (好ましくは 2 つの) 前述の炭素含有部分及び / 又はヘテロ原子部分の、同じ部分における全ての化学的に可能な組み合わせを含む (例えは、アルコキシとカルボニルは、互いに直接結合している場合、アルコキシカルボニル基を表す。) 。

【 0 0 3 1 】

20

本明細書中で使用される通りの、用語「ヒドロカルボ基」は、有機基の部分集合であり、1 又はそれ以上の水素原子、及び、1 又はそれ以上の炭素原子からなり、かつ、飽和、不飽和、及び / 又は、芳香族部分を含有し得る、いずれかの 1 価又は多価の部分 (任意に 1 又はそれ以上の他の部分に結合している) を意味する。ヒドロカルボ基は、1 又はそれ以上の以下の基を含有し得る。ヒドロカルビル基は、炭化水素から水素原子を取り除くことによって形成される 1 価の基からなる。ヒドロカルビレン基は、炭化水素から 2 つの水素原子を取り除くことによって形成される 2 価の基からなり、その自由原子価は二重結合に関係しない。ヒドロカルビリデン基は、炭化水素の同じ炭素原子から 2 つの水素原子を取り除くことによって形成される 2 価の基 (「 $R_2C=$ 」 で表される) からなり、その自由原子価は二重結合に関係する。ヒドロカルビリジン基は、炭化水素の同じ炭素原子から 3 つの水素原子を取り除くことによって形成される 3 価の基 (「 RC 」 で表される) からなり、その自由原子価は三重結合に関係する。ヒドロカルボ基はまた、飽和した炭素 - 炭素の一重結合、不飽和二重結合、及び / 又は、三重の炭素 - 炭素結合 (例えは、それぞれ、アルケニル、及び / 又は、アルキニル基) 、及び / 又は、芳香族基 (例えは、アリール) をも含有し得り、示される場合には、他の官能基で置換されてもよい。

30

【 0 0 3 2 】

本明細書中で使用される通りの、用語「アルキル」又はその同義語 (例えは、「 alk 」) は、適当でかつ文脈が明らかに他のものを示さない限りは、本明細書中に記載されるもの等のいずれかの他のヒドロカルボ基を包含する用語によって、容易に置き換えられ得る (例えは、二重結合、三重結合、芳香族部分を含有する (それぞれ、アルケニル、アルキニル、及び / 又は、アリール等) 、及び / 又は、それらの組み合わせ (例えはアラルキル) 、並びに、いずれかの多価のヒドロカルボ種が結合する 2 又はそれ以上の部分 (2 価のヒドロカルビレン基、例えはアルキレン等)) 。

40

【 0 0 3 3 】

本明細書中に述べられるラジカル基又は部分 (例えは、置換基として) は、特段の断りがなく、又は文脈が明らかに他のものを示さない限りは、多価又は 1 価のラジカルであり得る (例えは、2 価のヒドロカルビレン部分が結合する 2 つの他の部分) 。しかしながら、本明細書中で示されている場合、これらの 1 価又は多価の基はまた、任意の置換基を更に含有し得る。3 又はそれ以上の原子の鎖からなる基は、その鎖全体又はその鎖の一部が、直鎖状、分岐状であるか、及び / 又は、環 (スピロ環及び / 又は縮合環等) を形成し得る基を意味する。或る原子の合計数は、或る置換基例えは C_{1-N} オルガノで特定され、1 ~

50

Nの炭素原子を含有するオルガノ部分を意味する。本明細書中のいずれかの一般式において、1又はそれ以上の置換基が、部分中のいずれかの特定の原子（例えば、鎖及び／又は環の特定の位置上）に結合するように示されていない場合、置換基は、いずれのHを置換してもよいし、及び／又は、化学的に適する又は効果的な部分上のいずれかの有効な位置に位置させられ得る。

【0034】

好ましくは、本明細書中に列挙される何れかのオルガノ基は、炭素原子を1～60含有し、より好ましくは1～40含有する。オルガノ基の炭素原子の数は、10～20（10と20を含む）であるのが特に好ましい。

【0035】

本明細書中で使用される通りの、括弧書きで与えられる特徴 - 例えば、（アルキル）アクリレート、（メタ）アクリレート、及び／又は、（共）重合体 - を含む、化学的用語（特に同定された化合物に対してはIUPAC名以外）は、括弧書きのその部分は、文脈が示す通り任意であることを意味し、それ故に例えば用語（メタ）アクリレートは、メタクリレートとアクリレートの両方を意味する。

【0036】

文脈が明らかに他のものを示さない限りは、本明細書中で使用される通り、本明細書中の用語の複数の形体は、単一の形体及びその逆等として解釈され得る。

【0037】

本明細書中で使用される通りの、用語「からなる（comprising）」は、次に続くリストは網羅的ではなく、また例えば1又はそれ以上の更なる、適当な特徴、成分、材料、及び／又は、置換基等の、他の更なる適する項目のいずれかを含んでもよいし、含まなくてよいことを意味すると理解されるであろう。

【0038】

用語「効果的な」及び／又は「適する」（例えば、本発明の、及び／又は、本発明において使用される、方法、使用、生成物、物質、配合物、組成物、化合物、単量体、オリゴマー、重合体前駆体、及び／又は、重合体に関して）は、1又はそれ以上のいずれかの以下の使用及び／又は用途における有用性を意味すると理解されるであろう。：フレキソ印刷、平版印刷、及び／又は、グラフィックアートの分野において使用するのに適するもの等の、インクの製造及び／又は使用。

【0039】

かかる有用性は、その物質が、前述の使用に必要とされる特性を有する場合には直接的であり得り、及び／又は、その物質が合成中間体及び／又は直接的に有用な物質を製造する際の診断手段として使用される場合には、間接的であり得る。本明細書中で使用される通りの、用語「適する」はまた、官能基が、効果的な生成物を製造するとの相容性があることをも意味する。

【0040】

本明細書中のいずれかの重合体中の繰り返し単位上の置換基は、重合体及び／又は樹脂と物質の相容性を向上させるために選択され得り、それらは前述の使用に配合され得るか、及び／又は、混合され得る。従って、置換基の大きさ及び長さは、樹脂との物理的なもつれ又はインターロケーションを最適化するために選択され得るか、若しくは、それらはかかる他の樹脂と化学的に反応し得る及び／又は架橋し得る他の反応性の物を含有していてもよいし、含有していないなくてもよい。

【0041】

本明細書中に記載される通りの本発明の一部又は全てに含まれる、及び／又は、使用される、或る部分、種、基、繰り返し単位、化合物、オリゴマー、重合体、物質、混合物、組成物、及び／又は、配合物は、以下の網羅的ではないリスト中のもののいずれか等の、1又はそれ以上の異なる形体として存在し得る。：立体異性体（鏡像異性体（例えば、E及び／又はZ体）、ジアステレオ異性体、及び／又は、幾何異性体等）；互変体（例えば、ケト及び／又はエノール体）、配座異性体、塩、双極性イオン、錯体（キレート、包接化

10

20

30

40

50

合物、侵入型化合物、配位子錯体、有機金属錯体、非化学量論錯体、溶媒和物、及び／又は、水和物等）；等方的に置換された形体、重合体配置〔単独重合体又は共重合体、ランダム、グラフト又はブロック重合体、直鎖状又は分岐状重合体（例えば、星形及び／又は側鎖分岐）、架橋及び／又は網状重合体、2価及び／又は3価の繰り返し単位から得られる重合体、デンドリマ-、異なる立体規則性の重合体（例えば、アイソタクチック、シンジオタクチック、又は、アタクチック重合体）〕；多形相（侵入型の形体、結晶性の形体、及び／又は、非晶質の形体等）、異なる相、固体溶液；それらの組み合わせ及び／又はそれらの混合物。本発明は、効果的な全てのかかる形体を含む、及び／又は、使用する。

【0042】

10

本発明の組成物は更に、米国特許第3952032号明細書第6欄11～64行目に記載されるいすれかのもの等の、1又はそれ以上のモノ-及び／又はポリイソシアネートと反応させられてもよいし、及び／又は、変性されてもよい。その様にして得られた及び／又は得られ得る、ウレタン組成物は、本発明の更なる見地を形成する。

【0043】

本発明の他の見地において、本明細書中に記載される通りの本発明のいすれかの方法によって得られた及び／又は得られ得る、組成物及び／又は配合物が提供される。

【0044】

20

本発明の組成物は、例えば米国特許第3952032号明細書に記載される通りの放射線によって、重合され得る。本発明の組成物（イソシアネートによって変性及び／又は重合されていようがいまいが）は、更なる成分を含有していてもよいし、及び／又は、米国特許第3952032号明細書の組成物に類似して記載されているものに更に使用してもよい。

【0045】

本発明のより更なる見地は、適するキャリア媒体、及び／又は、研磨剤と、本明細書中に記載される通りの本発明の組成物及び／又は配合物を混合する工程を含む、インクの製造方法からなる。

【0046】

30

本発明の更に他の見地により、前述の方法によって得られた、及び／又は、得られ得るインクが提供される。好ましいインクは、例えばグラフィックアート用途用の平版印刷において使用するのに適するインクである。

【0047】

本発明のより更なる見地により、インク、好ましくは平版印刷用インクを製造するための、本発明の組成物及び／又は配合物の使用が提供される。

【0048】

本発明の他の更なる見地により、物品を印刷するために、本発明のインク（好ましくは平版印刷用インク）の使用、及び／又は、そのように印刷された物品が提供される。

本発明の他の見地は、特許請求の範囲に与えられ得る。

【0049】

40

本発明は、説明としてのみである、以下の限定されない実施例及び試験によってここで説明されるであろう。本明細書中に他の断りがない限り、本明細書中の全ての試験結果及び特性は、当業者によく知られている従来の方法を使用して行われた。

本明細書中の実施例において、

二量体酸は、分子量558.59のリノール酸のC₃₆二量体を主として含有する、C₁₈の不饱和モノ-塩基性脂肪酸の二量化の生成物の混合物である成分を意味する（即ち、C₁₈の二重不饱和脂肪酸から=11-（1'-カルボキシヘキシル）-12-ブチルペンタコス-6,9,13,16-テトラエン-22-オイック酸）；混合物はまた、或る量（少量）の、重合されていないモノ-塩基性酸及び／又は三量体酸をも含有し得る。

ペンタエリスリトールは、1,3-ジヒドロキシ-2,2-ジ（ヒドロキシメチル）プロパンである。

50

ジ - トリメトリルプロパンは、 3 , 3 , 7 , 7 - テトラ (ヒドロキシメチル) - 5 - オキサノナンである。

【実施例】

【0050】

実施例 1

(組成物 A 及び B のそれぞれを製造するために、ポリオールを使用するインシチュウ反応に対する、 70 / 30 相対比)

二量体酸 (346.9 g) 、ペニタエリスリトール (251.22 g) 、アクリル酸 (581.52 g) 、ジ - トリメトイルプロパン (145.52 g) 、無水フタル酸 (20.62 g) 、パラ - トルエンスルホン酸 (32.1 g 、 65 % 水溶液) 、ハイドロキノン (1.37 g) 、酸化銅 (I) (0.96 g) 、及び、次亜リン酸 (5 g 、 50 % 水溶液) を、共に混合した。溶媒 (トルエン、 1116 g) を添加し、混合物を加熱して、エステル化反応を行わせた。反応混合物を還流させ、反応混合物の酸価が 20 mg KOH / g 未満になるまで、反応水を除去させながらエステル化を続けた。次いで、反応生成物を以下の通り反応混合物から単離した。エステル化された生成物混合物を、硫酸ナトリウムの 15 % 水溶液を反応混合物の質量に対して 8 % 用い、 60 度で、 4 回洗浄した。次いで、ハイドロキノン (0.415 g) 及び次亜リン酸 (5 g 、 50 % 水溶液) を添加し、生成物混合物を加熱し、一定して空気を散布して還流させた。残った水を、濾過の後、実質的に全ての水が除去されるまで、共沸蒸留によって除去した。反応混合物を加熱することによって濃縮し、最終の物質温度 95 度で、典型的には 16 時間、一定して空気を散布して、減圧下で還流させた。最終生成物は、ポリエステルアクリレートオリゴマー、エステル化副生成物、及び、試薬の錯体混合物からなる、透明な黄橙色の液体であり、典型的には以下の通りに特徴付けられた。粘度範囲は、 25 度 21000 ~ 31000 cP の範囲であるのが典型的であり、色は、ガードナー 6 ~ 8 の範囲であるのが典型的であった。

【0051】

実施例 2

(組成物 A 及び B を製造するために、試薬を使用する 50 / 50 インシチュウ反応)

二量体酸 (629.68 g) 、ペニタエリスリトール (334.22 g) 、アクリル酸 (1001.98 g) 、ジ - トリメトイルプロパン (458.66 g) 、無水フタル酸 (66.3 g) 、パラ - トルエンスルホン酸 (42.5 g 、 65 % 水溶液) 、ハイドロキノン (2.992 g) 、酸化銅 (I) (0.697 g) 、及び、トリ - (ノニルフェノール) ホスファイト (2.55 g) を、共に混合した。溶媒 (トルエン、 1700 g) を添加し、混合物を加熱して、エステル化反応を行わせた。反応混合物を還流させ、反応混合物の酸価が 20 mg KOH / g 未満になるまで、反応水を除去させながらエステル化を続けた。次いで、生成物混合物を以下の通り反応混合物から単離した。エステル化された生成物混合物を、硫酸ナトリウムの 15 % 水溶液を反応混合物の質量に対して 10 % 用い、 65 度で、 6 回洗浄した。次いで、生成物混合物を加熱し、一定して空気を散布して還流させ、残った水を、濾過の後、実質的に全ての水が除去されるまで、共沸蒸留によって除去した。ハイドロキノン (0.22 g) 及びトリス - (ノニルフェノール) ホスファイト (1.7 g) を添加し、反応生成物を、一定の空気を散布し、減圧下で、ロトバップ (rot ovap) 装置上で加熱することによって濃縮した。約 95 度の浴温で、 8 ~ 10 時間、濃縮を典型的に行った。ハイドロキノン (0.19 g) 及びトリス - (ノニルフェノール) ホスファイト (0.68 g) を、濃縮の終盤に添加した。最終生成物は、ポリエステルアクリレートオリゴマー、エステル化副生成物、及び、試薬の錯体混合物からなる、透明な橙褐色の液体であり、典型的には以下の通りに特徴付けられた。粘度範囲は、 60 度 1400 ~ 2000 cP の範囲であるのが典型的であり、色は、ガードナー 8 ~ 12 の範囲であるのが典型的であった。

【0052】

組成物 A

公知の先行技術のポリエステルアクリレート組成物を、米国特許第 3952032 号明細

書の実施例 1 2 に記載されているのと同様に調製し、以下に記載されている通り試験した。

【 0 0 5 3 】

組成物 B

他の先行技術のポリエステルアクリレート組成物を、以下の通りに調製した。二量体酸 (475.61 g)、ジ-トリメチオルプロパン (750.65 g)、無水フタル酸 (106.38 g)、アクリル酸 (643.33 g)、パラトルエンスルホン酸 (43.40 g、65%水溶液)、MEHQ (0.91 g)、酸化銅 (I) (1.48 g)、及び、トリ-(ノニルフェノール)ホスファイト (1.36 g)を、共に混合した。溶媒(トルエン、1216.91 g)を添加し、混合物を加熱して、エステル化反応を行わせた。反応混合物を還流させ、反応混合物の酸価が15 mg KOH / g未満になるまで、反応水を除去させながらエステル化を続けた。次いで、生成物混合物を以下の通り反応混合物から単離した。溶媒(トルエン、321.34 g)を反応混合物に添加し、エステル化された生成物混合物を、硫酸ナトリウムの15%水溶液を反応混合物の質量に対して12%用い、50で、3回洗浄した。MEHQ (0.91 g)及びトリス-(ノニルフェノール)ホスファイト (2.71 g)を添加した。次いで、生成物混合物を加熱し、一定の空気を散布して還流させ、残った水を、濾過の後、実質的に全ての水が除去されるまで、共沸蒸留によって除去した。次いで、MEHQ (0.71 g)及びトリス-(ノニルフェノール)ホスファイト (0.70 g)を添加し、生成物混合物を加熱することによって濃縮し、一定の空気を散布し、減圧下で、還流させた。約95の最終の物質温度で、15時間、濃縮を典型的に行なった。ハイドロキノン (0.35 g)、トリス-(ノニルフェノール)ホスファイト (1.36 g)、及び、シュウ酸・2水和物 (0.41 g)を添加し、生成物を200 μmのフィルターバッグを通して濾過した。最終生成物は、ポリエステルアクリレートオリゴマー、エステル化副生成物、及び、試薬の錯体混合物からなる、透明な橙褐色の液体であった。粘度は、25で40000~50000 cPの範囲であるのが典型的であり、色は、ガードナー8~12の範囲であるのが典型的であった。

【 0 0 5 4 】

表 1 : オリゴマーの粘度

オリゴマー	ブルックフィールド粘度、60°CでのcP
組成物 B	4610
組成物 A	1910
実施例 2	1500
組成物 A と B の 50/50 の 物理的混合物	2190

【 0 0 5 5 】

インシチュウで調製された実施例 2 は、組成物 A 及び組成物 B からなる公知の P E A s を製造するために使用されたポリオール及び多酸試薬の 50 : 50 混合物をベースとした。実施例 2 は、同じ比率 (50 : 50) の組成物 A 及び組成物 B の匹敵する物理的混合物と比較された、予期せぬほどの異なる特性 (粘度が低い等) を示した。

【 0 0 5 6 】

表 2 : 他のオリゴマーの特性比較

オリゴマー	25°Cでの粘度/cP	90°Fでの粘着性、400RPM	ガードナー色
組成物 A	4500	4.9	6.5
組成物 B	42500	12.8	10.0
実施例 2	29100	9.3	7.0

【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

50

インク

次いで、従来の平版印刷インクを、オリゴマー組成物（オリゴマー）として、本明細書中の実施例1及び2（並びに、比較として他の先行技術のオリゴマー）を使用して調製した。調製は、以下の通り2段階であった。

【0058】

第一段階において、従来の顔料イルガライトルビン（Irgalite Rubine）L4BDを30%含有する顔料分散液を、登録商標OTA 480下で、UCB化学社から商業的に入手可能なインクを配合するために、オリゴマーと、公知のプロポキシ化されたグリコールトリアクリレート成分との60/10の混合物に、調製した。これらの分散液を調製する間、オリゴマーと単量体に顔料の手動での添加及び混合のし易さ、並びに、ミルベース（粉碎前の）の外観を、3-ロールの粉碎機を、3回通した後、他の特性と同様に評価した。

【0059】

第二段階において、更なる従来量のオリゴマー、OTA 480、及び、公知の従来の光開始剤を、それぞれの分散液に添加して、本発明のインクが、本明細書中に例示される通りの本発明の新規なオリゴマー組成物からなる以外は、従来のインク配合物を調製した。粘着性、ミスチング、及び、反応性等の典型的な平版印刷用インクの特性を、従来の方法で測定した。

【0060】

従って、本発明のインクは、この方法で、実施例2から調製され、以下の特性を有することが判った。：1200rpmでの粘着性10.6g m、Eによって測定されたミスチング28、流れ4.5"/6分。インクは、先行技術のインクに匹敵する色強度（colour strength）を有することが判った。；許容可能な水窓（water window）は、C-型のサーランド曲線（Surland curve）を与える、デューク試験機（Duke tester）で測定された。インクの架橋反応性は、従来技術のインクに匹敵した。本発明のインクは、許容可能な印刷機上の性能；水の取り扱い、画像品質、及び、伝導特性を有していた。上記に使用される通り、従来技術のインクは、実施例2の樹脂が、組成物A又は組成物B等の従来技術のポリエステルアクリレート樹脂によって置き換えた以外は同じインクを意味する。他のインクは、以下に比較される。

【0061】

表3

基板上の色密度

実施例のインク	オリゴマー	コーティングなし	コーティングあり	反応性、mJ/cm ²
				1~400W/Iランプ

組成物C	組成物A	1. 05	1. 31	226
組成物D	組成物B	0. 99	1. 44	191
実施例3	実施例2	1. 07	1. 52	186

【0062】

先行技術のインク「組成物C」では、水窓を確立し、維持するのが比較的容易であった。乳化はされておらず、インクは優れた画像を作り出した。

【0063】

先行技術のインク「組成物D」では、水窓を確立し、維持するのが中程度に容易であった。僅かにしか乳化されておらず、インクは優れた画像を作り出した。

【0064】

本発明の実施例3のインクでは、水窓を確立し、維持するのが比較的容易であった。乳化はされておらず、インクは優れた画像を作り出した。実施例2を用いて製造されたマゼン

10

20

30

40

50

タインクの反応性は、 86 mJ/cm^2 であることが判った。

【0065】

以下の表4及び5において、インクの粘着性は、1200 RPM、90°Fで、3分間、スウィング・アルバート (Swing-Albert) 電子インクオーメーター (inkometer) 中で測定された。；組成物Eは、従来技術のオリゴマー混合物である組成物A及び組成物Bの50:50の物理的混合物であった。

【0066】

表4：インク

オリゴマー	インクの粘着性 g (平均)	ミスチングΔE (平均)	反応性、 mJ/cm^2 、1~400 ワット、ランプ中
組成物B	12.5	7.7	327
実施例1	10.8	7.3	274
組成物E	8.1	9.1	640

(2回で)

10

20

30

40

【0067】

この様に、本発明の平版印刷用インクは、優れた発色、許容可能なインク粘着性、及び、ミスチング特性、並びに、優れた印刷能力を示す。更には、本発明のインクは、印刷機上で従来技術のインクと同様に機能し得り、非常に低めの色を有し、かつ、最も優れた従来技術のインクよりも製造費用が低い。

【0068】

先行技術の成分の物理的混合物（特に、組成物A及び組成物Bの50:50混合物）から製造されるインクは、混合物が高いミスチング及び低い粘着性値を示す傾向があるのと比べて、本発明の（インシチュウで反応させられた）混合物と不利に比較されることも認められた。また、本発明の混合物と比較して、物理的混合物に顔料を添加することはかなり難しい。更には、本発明の混合物は、組成物Aと組成物Bの物理的混合物がかなり反応性が低かった（例えば、架橋を達成するには最も低い運搬速度で2回必要とされる）のに対して、反応性オリゴマー（組成物B）と匹敵する反応性を有していた。

【0069】

この様に、インシチュウで反応させられた本発明の混合物は、向上した特性、及び、混合物の特性と、両方の多くの利点を有するがどちらか一方の欠点は少ない、最も優れたこれらの成分の特性の間で優れたバランスを示した。従って、いずれの理論にも縛られることを望むものではないが、本発明の実施例1及び2を調製するのに使用されるインシチュウのエステル化によって、従来技術の組成物である、組成物A又は組成物B、若しくは、これらの混合物よりも、多くの成分を有する生成物混合物が生み出されると考えられる。従って、実施例1及び2の向上した特性は、組成物A、組成物Bのいずれか一方又はこれらの物理的な混合物中に存在するとは考えられない様な、例えば効果的な量の1つ以上のポリオールの存在を生み出した、これらの更なる成分により得る。

【国際公開パンフレット】

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
5 December 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/096971 A1(51) International Patent Classification⁵: C08G 63/21, C09D 11/10

(21) International Application Number: PCT/EP02/05284

(22) International Filing Date: 14 May 2002 (14.05.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/864,211 25 May 2001 (25.05.2001) US

(71) Applicant: UCB, S.A. (BE/BF); Allée de la Recherche 60, B-1070 Bruxelles (BE).



(72) Inventors: ARCEAUX, JoAnn; 2810 Horseshoe Bend Rd., Marietta, GA 30064 (US); WEISSMAN, Peter; 600 Sycamore Ln. Apt. 211, Woodstock, GA 30188 (US).

(74) Agent: BARUH, Colette; UCB, S.A., Intellectual Property Department, Allée de la Recherche 60, B-1070 Bruxelles (BE).

(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, IIR, IIU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TI, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AL, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

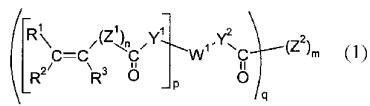
with international search report
before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

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

WO 02/096971

A1

(54) Title: POLYMERIC COMPOSITIONS AND USES THEREOF



(57) Abstract: A process comprising the steps of a) reacting in an esterification reaction (i) a plurality of different phols with; (ii) a plurality of different polycarboxylic acids and/or precursors therefor; in a manner to retain a plurality of free hydroxy groups in the resultant polyesters(s) and retain substantial amounts of un-crosslinked polyesters in the resultant product; followed by

b) reacting substantially all of the free hydroxy groups present in the resultant mixture of polyesters with an acrylating agent; to form a mixture having a hydroxyl (OH) number (measured using ASTM D222-73) of no more than about 100mg KOH/g. Use of the mixture as a composition for lithographic or flexographic inks.

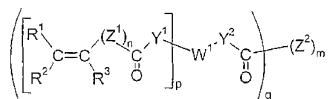
POLYMER COMPOSITIONS AND USES THEREOF

The present invention relates to improved resin compositions which have use in inks for example as a binder and/or grinding vehicle for formulating lithographic and/or flexographic inks.

Previous polyester acrylate resins are known for use as binders but these have disadvantages in terms of cost and/or performance. It has been proposed to blend certain known polyester acrylates to obtain resin compositions having the required balance between cost and performance.

Surprisingly the applicant has discovered that if the reagents (such as polymer precursors) used to prepare certain known polyester acrylates are mixed together and reacted in-situ in a single step and/or single vessel the resultant polymers obtained have improved properties compared to blends of such polymers when made separately and then combined in a physical blend and/or mixture.

Therefore broadly in accordance with the present invention there is provided a composition comprising at least one compound of Formula 1:



20

Formula 1

in which

n and/or m independently represent 0 or 1;

p and/or q independently represent an integer from 1 to 5;

25 R¹ to R³ represent independently, H, optional substituent(s) and/or C₁₋₃₀organo; Y¹ and Y² independently represent oxy, thioxy and/or optionally organo substituted imino; Z¹ and Z² independently represent a divalent moiety selected from an optional substituent and/or C₁₋₆₀organo; and

W¹ represents a mono to hexavalent C₁₋₃₀organo moiety where each of the Y¹ and the Y²

30 moiety(ies) may be attached to the same and/or different atoms thereon;

with the proviso(s) that the composition comprises:

(a) at least three different compounds of Formula 1;

CONFIRMATION COPY

(b) at least one compound of Formula 1 where at least three of the moieties attached to W¹ are different; and/or
(c) further comprises at least two different compounds selected from polyols and/or polyols derivable from a compound of Formula 1.

5

Further optional features of Formula 1 herein are given below.

Preferably R¹ to R³ are independently H, an optional substituent and/or optionally substituted C₁₋₁₈hydrocarbo.

10 More preferably R¹ to R³ are independently H and/or optionally substituted C₁₋₁₂hydrocarbo.

Most preferably R¹ to R³ are independently H and/or C₁₋₄hydrocarbo.

Specifically R¹ to R² are both H and R³ is independently H or methyl.

In the examples R¹ is H; R² is H and R³ is H.

15 Preferably Y¹ and Y² are independently -O-, -N(C₁₋₁₂hydrocarbo)-; or -NH-

More preferably Y¹ and Y² are independently -O- or -NH-.

In the examples Y¹ is -O- and Y² is -O-.

Preferably n is 0; m is 1; p is 3 and/or q is 2.

20

Preferably Z¹ and Z² are independently optionally substituted C₆₋₆₀hydrocarbo.

More preferably Z¹ is absent and Z² represents C₆₋₁₈arylene or a C₂₀₋₅₀hydrocarbylene, either optionally comprising from one to ten hydrocarbylidene groups.

25 Most preferably Z¹ is absent and Z² represents C₆₋₁₂arylene or a C₂₀₋₄₀hydrocarbylene comprising four alkenyl groups.

Preferred additional ingredients for and uses of the compositions of the invention comprise any of those given for the acrylic compositions described in US 3,952,032, the contents of which are hereby incorporated by reference.

30

Preferably W¹ represents tetravalent C₁₋₂₀organo where each of the Y¹ and the Y² moiety(ies) are attached to different atoms thereon.

35 More preferably W¹ represents a tetravalent C₁₋₁₅hydrocarbylene optionally comprising one or more oxy groups.

Broadly another aspect of the present invention provides a composition comprising

(I) a plurality of different compounds and/or polymers each compound and/or polymer comprising a plurality, preferably up to five, terminal organo moieties and a central organo moiety; where each terminal moiety comprises at least three, preferably up to six, hydrocarbylideny carbonyloxy groups and each terminal moiety is attached to the central moiety via an oxy carbonyl group;

(II) a plurality of different end capping reagents comprising a plurality preferably at least three hydrocarbylideny carbonyloxy groups;

where the mixture comprises at least one polymer or compound having different terminal groups thereon.

10

Broadly another aspect of the present invention provides a process comprising the steps of

(a) reacting in an esterification reaction

(i) a plurality of (preferably two) different polyols (preferably tetraols) with;

(ii) a plurality of (preferably two) different polycarboxylic acids (preferably diacids) and/or precursors therefor (such as anhydrides);

in an manner to retain a plurality of (preferably three) free hydroxy groups in the resultant polyester(s) and retain substantial amounts of uncross-linked polyesters in the resultant product; followed by

(b) reacting substantially all of the free hydroxy groups present in the resultant mixture of polyesters with an acrylating agent (preferably methacrylic acid and/or acrylic acid);

to form mixture comprising: at least one acrylated polyester having terminal ester groups thereon derived from different polyols; and a plurality of acrylated polyols;

the mixture having a hydroxy (OH) number (measured using ASTM E222-73) of no more than about 100mg, preferably 40 mg KOH/g.

Preferably the product mixture is substantially free of free hydroxy groups.

30 Preferred polyols for use in the process of the invention comprise any of those listed as suitable for preparing the compositions described in US 3,952,032, for example any two of more of those diols and/or polyols listed on col. 2, from lines 49 to 65 thereof. More preferred polyols may comprise any of the following and/or mixtures thereof: ethylene glycol, propylene glycol, butane-diol, hexane-diol, neopentyl glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, dibutylene glycol, glycerol, trimethylolethane, trimethylolpropane, pentaerythritol, dipentaerythritol, tripentaerythritol, sorbitol, mannitol, inositol, pinitol, quebrachitol and/or α -methylglycoside, most preferably trimethylolpropane and pentaerythritol.

Preferred polycarboxylic acids for use in the process of the invention comprise any of those listed as suitable for preparing the compositions described in US 3,952,032, for example any two of more of those dicarboxylic acids and/or polycarboxylic acids listed on col. 2 from lines 1 to 46 thereof. More preferred polycarboxylic acids may comprise any of the following and/or mixtures thereof:

- 5 fatty acids comprising two or three double bonds (such as those available commercially from Emery Industries, Inc under the trade name Empol);
- dimers of methyl linoleate and chlorides thereof;
- dodecyl-, tetradecyl-, hexadecyl- and octadecyl- succinic acids;
- 10 dodecylthiosuccinic acid;
- the Diels-Alder addition products of maleic anhydride with conjugated linoleic acid, α or β -eleostearic acid, China wool oil and/or oticica oil;
- the reaction products of maleic anhydride with fatty acids and/or oils comprising one or more non-conjugated double bonds;
- 15 the reaction products of maleic, succinic, phthalic, trimellitic, pyromellitic acids and/or anhydrides thereof with ricinoleic acid, higher fatty alcohols, epoxidized higher fatty acids, castor oil and/or epoxidized natural oils;
- alkyd resins rich in carboxyl groups obtained by condensing a dimer or trimer acid comprising at least 14 carbon atoms and a diacid having a chain which is shorter than 14
- 20 carbon atoms with a polyhydroxylated compound;
- the addition product of mercaptobutyric acid with linseed oil, the addition product of thioglycolic acid with linolenic acid; and/or
- brassylic acid.

25 Preferred acrylating agents for use in the process of the invention comprise one or more acrylate moieties as defined herein and/or comprise any of those acrylating agents listed as suitable for preparing the compositions described in US 3,952,032, for example any two of more of those acrylating agents listed from col. 2 line 66 to col. 3, line 20 thereof. More preferred acrylating agents may comprise any of the following and/or mixtures thereof:

- 30 the reaction product of 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate, 6-hydroxyhexyl acrylate, 8-hydroxy-octyl acrylate, 10-hydroxydecyl acrylate, and/or 12-hydroxydodecyl acrylate with succinic anhydride, maleic anhydride, phthalic anhydride, adipic acid, sebatic acid, and/or itaconic acid;
- the reaction product of two moles of a hydroxyalkyl acrylate with one mole of trimellitic
- 35 anhydride, aconitic acid and/or citric acid; and/or
- the reaction product of three moles of a hydroxyalkyl acrylate with one mole of pyromellitic anhydride or acid.

Steps (a) and (b) may be simultaneous or sequential, but preferably are simultaneous

Optionally steps (a) and (b) occur in the same vessel without intermediate isolation and/or purification steps.

5

Preferably the polyacids also comprise a plurality of unsaturated groups such as an aromatic species (such as benzene ring) and/or from 3 to 5, more preferably 4, ethylenically unsaturated double bonds.

10 Preferred polymers are polyester acrylate polymers.

Preferably each polymer having a molecular weight from about 500 daltons to about 3,000 daltons.

15 Preferably there are two different end cappers.

Preferably the polymer mixtures comprises different polymers comprising separately a plurality (more preferably two) different central moieties, which may be symmetrical or asymmetric and may be substituted by terminal groups along an axis of symmetry so the adduct is symmetric or may be asymmetrically substituted so that the adduct is asymmetric.

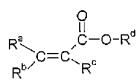
20 Preferably the mixture comprises six polymers in substantially non trace amounts.

25 Preferably the central organic moiety is a divalent hydrocarbylene or di(hydrocarbylene)oxy moiety more preferably divalent hydrocarbylene, most preferably arylene or poly unsaturated hydrocarbylene.

30 The terminal groups formed from end capping reagents may comprise from one to six, preferably at least three, acrylate moieties.

35 Throughout this specification, the term "acrylate moiety" is used to denote an organo species comprising one or more "hydrocarbylidene/carbonyloxy" functional groups, analogous and/or derived moieties for example moieties comprising acrylate functionalities and/or derivatives thereof. "Acrylate moieties" may comprise optionally substituted generic α,β -unsaturated acid, ester or other derivatives.

Preferred "acrylate moieties" are represented by Formula A.



Formula A

where R^a , R^b , R^c and R^d each independently represent H, optionally substituents and/or optionally substituted organo groups; and all suitable isomers thereof, combinations thereof on the same species and/or mixtures thereof.

More preferred moieties of Formula 1 (including isomers and mixtures thereof) are those where R^a , R^b , R^c and R^d are independently selected from: H, optional substituents and optionally substituted C_{1-10} hydrocarbyl, most preferably H, hydroxy, amino and C_{1-6} hydrocarbyl, for example H, OH and C_{1-4} alkyl.

Conveniently moieties of Formula A are those where R^b and R^c are independently H, methyl or OH, and R^d is H or CH_3 (i.e. respectively acrylates and methacrylates).

15 More conveniently acrylate moieties used in the invention are those where R^a is OH, R^b is CH_3 , and R^c is H, and/or Formula A represents a tautomer of an acetoacetoxy functional species.

20 Most convenient acrylate moieties are selected from: $-\text{OCOCH=CH}_2$; $-\text{OCO-C(CH}_3\text{)=CH}_2$; acetoacetoxy, $-\text{OCOCH=CH}_2(\text{OH})$ and all suitable tautomer(s) thereof.

It will be appreciated that any suitable moieties represented by Formula A could also be used as the context dictates.

25 In the formulae used herein arrows denote a point of attachment (such as a covalent bond) thereto.

The term "independently" as used herein when referring to a list of generic variables (such as n, m and/or p) and/or labelled generic moiety(ies) (such as R^1 to R^n) represented in any 30 formula(e) herein denote that those labels may each represent any number(s) and/or moiety(ies) selected from those listed and thus each may be the same as and/or different from each other as appropriate. The term "independently" as also used herein denotes where appropriate that a generic variable and/or moiety represented by single label (such as "n" or R^1) which can occur a plurality of times in the same formula may in each instance 35 therein represent the same and/or different values and/or moiety(ies) selected from those

listed, for example where one or more generic substituent(s) are shown by a single label as repeatedly attached to one or more other moiety(ies) in a formula herein, these may be the same as and/or different from each other in each occurrence.

5 The terms 'optional substituent' and/or 'optionally substituted' as used herein (unless followed by a list of other substituents) signifies the one or more of following groups (or substitution by these groups): carboxy, sulpho, formyl, hydroxy, amino, imino, nitrilo, mercapto, cyano, nitro, methyl, methoxy and/or combinations thereof. These optional groups include all chemically possible combinations in the same moiety of a plurality
10 (preferably two) of the aforementioned groups (e.g. amino and sulphonyl if directly attached to each other represent a sulphonyl radical). Preferred optional substituents comprise: carboxy, sulpho, hydroxy, amino, mercapto, cyano, methyl and/or methoxy.

The terms 'organic substituent' and "organic group" as used herein (also abbreviated herein to "organo") denote any univalent or multivalent moiety (optionally attached to one or more other moieties) which comprises one or more carbon atoms and optionally one or more other heteroatoms. Organic groups may comprise organohetaryl groups (also known as organoelement groups) which comprise univalent groups containing carbon, which are thus organic, but which have their free valence at an atom other than carbon (for example
15 organothio groups). Organic groups may alternatively or additionally comprise organyl groups which comprise any organic substituent group, regardless of functional type, having one free valence at a carbon atom. Organic groups may also comprise heterocyclic groups which comprise univalent groups formed by removing a hydrogen atom from any ring atom of a heterocyclic compound: (a cyclic compound having as ring members atoms of at least
20 two different elements, in this case one being carbon). Preferably the non carbon atoms in an organic group herein may be selected from: hydrogen, phosphorus, nitrogen, oxygen silicon and/or sulphur, more preferably from hydrogen, nitrogen, oxygen and/or phosphorous.

30 Most preferred organic groups comprise one or more of the following carbon containing moieties: alkyl, alkoxy, alkanoyl, carboxy, carbonyl, formyl and/or combinations thereof, optionally in combination with one or more of the following heteroatom containing moieties: oxy, thio, sulphinyl, sulphonyl, amino, imino, nitrilo and/or combinations thereof. Organic groups include all chemically possible combinations in the same moiety of a plurality
35 (preferably two) of the aforementioned carbon containing and/or heteroatom moieties (e.g. alkoxy and carbonyl if directly attached to each other represent an alkoxy carbonyl group).

The term 'hydrocarbo group' as used herein is a sub-set of a organic group and denotes any univalent or multivalent moiety (optionally attached to one or more other moieties) which consists of one or more hydrogen atoms and one or more carbon atoms and may comprise saturated, unsaturated and/or aromatic moieties. Hydrocarbo groups may comprise one 5 or more of the following groups. Hydrocarbyl groups comprise univalent groups formed by removing a hydrogen atom from a hydrocarbon. Hydrocarbylene groups comprise divalent groups formed by removing two hydrogen atoms from a hydrocarbon the free valencies of which are not engaged in a double bond. Hydrocarbylidene groups comprise divalent groups (represented by " $R_2C=$ ") formed by removing two hydrogen atoms from the same 10 carbon atom of a hydrocarbon, the free valencies of which are engaged in a double bond. Hydrocarbylidyne groups comprise trivalent groups (represented by " $RC\equiv$ "), formed by removing three hydrogen atoms from the same carbon atom of a hydrocarbon the free valencies of which are engaged in a triple bond. Hydrocarbo groups may also comprise saturated carbon to carbon single bonds; unsaturated double and/or triple carbon to carbon 15 bonds (e.g. alkenyl, and/or alkynyl groups respectively) and/or aromatic groups (e.g. aryl) and where indicated may be substituted with other functional groups.

The term 'alkyl' or its equivalent (e.g. 'alk') as used herein may be readily replaced, where appropriate and unless the context clearly indicates otherwise, by terms encompassing any 20 other hydrocarbo group such as those described herein (e.g. comprising double bonds, triple bonds, aromatic moieties (such as respectively alkenyl, alkynyl and/or aryl) and/or combinations thereof (e.g. aralkyl) as well as any multivalent hydrocarbo species linking two or more moieties (such as bivalent hydrocarbylene radicals e.g. alkylene).

25 Any radical group or moiety mentioned herein (e.g. as a substituent) may be a multivalent or a monovalent radical unless otherwise stated or the context clearly indicates otherwise (e.g. a bivalent hydrocarbylene moiety linking two other moieties). However where indicated herein such monovalent or multivalent groups may still also comprise optional substituents. A group which comprises a chain of three or more atoms signifies a group in 30 which the chain wholly or in part may be linear, branched and/or form a ring (including spiro and/or fused rings). The total number of certain atoms is specified for certain substituents for example $C_{1-6}O$ organo, signifies a organo moiety comprising from 1 to N carbon atoms. In any of the formulae herein if one or more substituents are not indicated as attached to any particular atom in a moiety (e.g. on a particular position along a chain and/or ring) the 35 substituent may replace any H and/or may be located at any available position on the moiety which is chemically suitable or effective.

Preferably any of the organo groups listed herein comprise from 1 to 60 carbon atoms, more preferably from 1 to 40. It is particularly preferred that the number of carbon atoms in an organo group is from 10 to 20 inclusive.

5 As used herein chemical terms (other than IUPAC names for specifically identified compounds) which comprise features which are given in parentheses – such as (alkyl)acrylate, (meth)acrylate and/or (co)polymer – denote that that part in parentheses is optional as the context dictates, so for example the term (meth)acrylate denotes both methacrylate and acrylate.

10 Unless the context clearly indicates otherwise, as used herein plural forms of the terms herein are to be construed as including the singular form and vice versa.

15 The term "comprising" as used herein will be understood to mean that the list following is non-exhaustive and may or may not include any other additional suitable items, for example one or more further feature(s), component(s), ingredient(s) and/or substituent(s) as appropriate.

20 The term 'effective' and/or "suitable" (for example with reference to the processes, uses, products, materials, formulations, compositions, compounds, monomers, oligomers, polymer precursors and/or polymers used in and/or of the present invention) will be understood to denote utility in any one or more of the following uses and/or applications: preparation and/or use of inks such as those suitable for use in the fields of flexography, lithography and/or graphic arts.

25 Such utility may be direct where the material has the required properties for the aforementioned uses and/or indirect where the material has use as a synthetic intermediate and/or diagnostic tool in preparing materials of direct utility. As used herein the term "suitable" also denotes that a functional group is compatible with producing an effective product.

30 The substituents on a repeating unit in any polymers herein may be selected to improve the compatibility of the materials with the polymers and/or resins in which they may be formulated and/or incorporated for the aforementioned uses. Thus, the size and length of 35 the substituents may be selected to optimise the physical entanglement or interlocation with the resin or they may or may not comprise other reactive entities capable of chemically reacting and/or cross-linking with such other resins.

Certain moieties, species, groups, repeat units, compounds, oligomers, polymers, materials, mixtures, compositions and/or formulations which comprise and/or are used in some or all of the invention as described herein may exist as one or more different forms such as any of those in the following non exhaustive list: stereoisomers (such as enantiomers (e.g. E and/or Z forms), diastereoisomers and/or geometric isomers); tautomers (e.g. keto and/or enol forms), conformers, salts, zwitterions, complexes (such as chelates, clathrates, interstitial compounds, ligand complexes, organometallic complexes, non-stoichiometric complexes, solvates and/or hydrates); isotopically substituted forms, polymeric configurations [such as homo or copolymers, random, graft or block polymers, linear or branched polymers (e.g. star and/or side branched), cross-linked and/or networked polymers, polymers obtainable from di and/or tri-valent repeat units, dendrimers, polymers of different tacticity (e.g. isotactic, syndiotactic or atactic polymers)]; polymorphs (such as interstitial forms, crystalline forms and/or amorphous forms), different phases, solid solutions; combinations thereof and/or mixtures thereof. The present invention comprises and/or uses all such forms which are effective.

Compositions of the present invention may be further reacted and/or modified with one or more mono- and/or polyisocyanates such as any of those described in US 3,952,032 col. 6 lines 11 to 64. The urethane compositions so obtained and/or obtainable form a further aspect of the present invention.

In another aspect of the present invention provides a composition and/or formulation obtained and/or obtainable by any of the processes of the invention as described herein.

25 Compositions of the present invention may be polymerizable by radiation for example as described in US 3,952,032. Compositions of the present invention (whether modified by isocyanates and/or polymerized or not) may comprise further ingredients and/or have further uses to those described analogously for the compositions in US 3,952,032.

30 A yet further aspect of the invention comprises a method of preparing an ink comprising the steps of mixing a composition and/or formulation of the invention as described herein with a suitable carrier medium and/or grinder.

35 A still other aspect of the present invention provides an ink obtained and/or obtainable by the preceding method. Preferred inks are those suitable for use in lithographic printing for example for graphic art applications.

A still further aspect of the invention provides use of a composition and/or formulation of the invention to make an ink, preferably a lithographic ink.

5 A another further aspect of the invention provides use of a ink of the invention (preferably a lithographic ink) to print an article and/or an article so printed.

Other aspects of the present invention may be given in the claims.

10 The invention will now be illustrated by the following non-limiting examples and tests which are by way of illustration only. Unless otherwise indicated herein all the test results and properties herein were performed using conventional methods well known to those skilled in the art.

In the Examples herein:

15 Dimer acid denotes an ingredient which is mixture the product of the dimerization of C₁₈ unsaturated mono-basic fatty acids comprising predominately the C₃₆ dimer of linoleic acid of molecular weight 558.59 (i.e. from the C₁₈ double unsaturated fatty acid =

11-(1'-carboxyhexyl)-12-butylpentacos-6,9,13,16-tetraen-22-oic acid); the mixture may also comprise a certain (small) amount of the unpolymerized mono-basic acid and/or a trimer acid.

20 Pentaerythritol is 1,3-dihydroxy-2,2-di(hydroxymethyl)propane.

Di-trimethylolpropane is 3,3,7,7-tetra(hydroxymethyl)-5-oxanonane.

Example 1

(70/30 respective ratio for in situ reaction using polyols for making respectively Comp A &

25 B)

Dimer acid (346.9g), pentaerythritol (251.22g), acrylic acid (581.52g), di-trimethylolpropane (145.52g), phthalic anhydride (20.62g), para-toluene sulfonic acid (32.1g, 65% solution in water), hydroquinone (1.37g), copper(I)oxide (0.95g), and hypophosphorous acid (5g, 50% aqueous solution) were mixed together. Solvent (toluene, 1116g) was added and the mixture was heated to allow the esterification reaction to proceed. The reaction mixture was allowed to reflux and continue esterification while removing reaction water until the acid value of the reaction mixture was less than 20mgKOH/g. The reaction product was then isolated from the reaction mixture as follows. The esterified product mixture was washed 30 four times at 60°C with 8% on mass of reaction mixture of a 15% aqueous solution of sodium sulfate. Hydroquinone (0.415g) and hypophosphorous acid (5g 50% aqueous solution) were then added and the product mixture was heated to reflux with a constant air sparge. Residual water was removed by azeotropic distillation until substantially all of the

water was removed, followed by filtration. The product mixture was concentrated by heating to reflux under reduced pressure with a constant air sparge for typically 16 hours with a final mass temperature of 95°C. The final product was a clear yellow-orange liquid comprised of a complex mixture of polyester acrylate oligomers, esterification by-products, and reagents, and was typically characterized as follows. Viscosity range was typically in the range 21,000-31,000cP @25°C, with color typically in the range Gardner 6-8.

Example 2
10 (50/50 in situ reaction using reagents for making Comp A & B)

10 Dimer acid (629.68g), pentaerythritol (334.22g), acrylic acid (1001.98g), di-trimethylpropane (458.66g), phthalic anhydride (66.3g), para-toluene sulfonic acid (42.5g 65% solution in water), hydroquinone (2.992g), copper(I)oxide (0.697g), and tri-(nonylphenol)phosphite (2.55g) were mixed together. Solvent (toluene, 1700g) was 15 added and the mixture was heated to allow the esterification reaction to proceed. The reaction mixture was allowed to reflux and continue esterification while removing reaction water until the acid value of the reaction mixture was less than 20mgKOH/g. The product mixture was then isolated from the reaction mixture as follows. The esterified product mixture was washed six times at 65°C with 10% on mass of reaction mixture of a 15% 20 aqueous solution of sodium sulfate. The product mixture was then heated to reflux with a constant air sparge and residual water removed by azeotropic distillation until substantially all of the water was removed, followed by filtration. Hydroquinone (0.22g) and tri-(nonylphenol)phosphite (1.7g) were added and the product mixture was concentrated by heating on a rotovap apparatus under reduced pressure with a constant air sparge. 25 Concentration typically was carried out for 8-10 hours at a bath temperature of about 95°C. Hydroquinone (0.19g) and tri-(nonylphenol) phosphite (0.68g) were added at the end of concentration. The final product was a clear orange-brown liquid comprised of a complex mixture of polyester acrylate oligomers, esterification by-products, and reagents, and was typically characterized as follows. Viscosity range was typically in the range 1,400- 2000cP 30 @60°C, with color typically in the range Gardner 8-12.

Comp A
A known prior art polyester acrylate composition was prepared similarly to as described in Example 12 of US 3,952,032 and was tested as described below.

35 Comp B
Another prior art polyester acrylate composition was prepared as follows. Dimer acid (475.61g), di-trimethylpropane (750.65g), phthalic anhydride (106.38g), acrylic acid

(643.33g), paratoluenesulfonic acid (43.40g 65% solution in water), MeHQ (0.91g), copper(I)oxide (1.48g), and tri-(nonylphenol)phosphite (1.36g) were mixed together. Solvent (toluene, 1,216.91g) was added and the mixture was heated to allow the esterification reaction to proceed. The reaction mixture was allowed to reflux and continue esterification while removing reaction water until the acid value of the reaction mixture was less than 15mgKOH/g. The product mixture was then isolated from the reaction mixture as follows. Solvent (toluene, 321.34g) was added to the reaction mixture and the esterified product mixture was washed three times at 50°C with 12% on mass of reaction mixture of a 15% aqueous solution of sodium sulfate. MEHQ (0.91g) and tri-(nonylphenol)phosphite (2.71g) were added. The product mixture was then heated to reflux with a constant air sparge and residual water removed by azeotropic distillation until substantially all of the water was removed, followed by filtration. MEHQ (0.71g) and tri-(nonylphenol)phosphite (0.70g) were then added and the product mixture was concentrated by heating to reflux under reduced pressure with a constant air sparge. Concentration typically was carried out for 15 hours with a final mass temperature of about 95°C. Hydroquinone (0.35g), tri-(nonylphenol)phosphite (1.36g), and oxalic acid dihydrate (0.41g) were added and the product was filtered through a 200μm filter bag. The final product was a orange-brown liquid comprised of a complex mixture of polyester acrylate oligomers, esterification by-products, and reagents. Viscosity was typically in the range 40,000-50,000cP @ 25°C, 20 with color in the range Gardner 8-12.

Table 1: Oligomer viscosities

	Oligomer	Brookfield Viscosity, cP @ 60°C
	Comp B	4610
	Comp A	1910
25	Example 2	1500
	50/50 physical blend	2190
	of Comp A & B	

Example 2 prepared in situ was based upon a 50:50 mixture of the polyols and polyacids reagent used to prepare the known PEAs of Comp A and Comp B. Example 2 showed an 30 unexpectedly different properties (such as low viscosity) compared to the comparable physical blend of Comp A and Comp B at the same ratio (50: 50).

Table 2: Comparison of other oligomer properties

35	Oligomer	Viscosity / cP	Tack, 400 RPM	Gardner Colour
		@ 25°C	@ 90°F	
	Comp A	4,500	4.9	6.5
	Comp B	42,500	12.8	10.0
	Example 2	29,100	9.3	7.0

Inks

Conventional lithographic inks were then prepared using as the oligomeric composition (oligomer) the Examples 1 & 2 herein (and for comparison other prior art oligomers). The preparation was in two stages as follows.

5 In a first stage, pigment dispersions containing 30% of the conventional pigment Irgalite Rubine L4BD were prepared in a 60/10 blend of the oligomer and the known propoxylated glycol tri-acrylate ingredient for formulating inks available commercially from UCB Chemicals under the trade designation OTA 480. During the preparation of these 10 dispersions the ease of manually adding and blending the pigment into the oligomer and monomer and the appearance of millbase (prior to milling) was assessed as were other properties after three passes through the 3-roll mill.

15 In the second stage additional conventional amounts of the oligomer, OTA 480 and known conventional photo-initiators were added to each dispersion to prepare a conventional ink formulation - except that inks of the invention comprised the new oligomeric compositions of the invention as exemplified herein. Typical lithographic ink properties such as tack, misting, and reactivity were measured in a conventional manner.

20 Thus inks of the invention were prepared from Example 2 in this manner and were found to have the following properties: tack 10.6 gm at 1,200 rpm; misting measured by a ΔE of 28; flow of 4.5"/6 min. The inks were found to have a colour strength comparable to prior art inks; an acceptable water window measured on a Duke tester giving a C-type Surland curve. The ink curing reactivity was comparable to prior art inks. The ink of the present 25 invention had acceptable on-press performance; water handling, image quality, and conductivity properties. As used above a prior art ink denotes an otherwise identical ink in which the resin of Example 2 was substituted by a prior art polyester acrylate resin such as Comp A or Comp B. Other inks are compared below:

30

<u>Table 3</u>				
Example ink	Oligomer	Colour density on substrate		Reactivity, mJ/cm ²
		Uncoated	Coated	
Comp C	Comp A	1.05	1.31	226
Comp D	Comp B	0.99	1.44	191
35 Ex 3	Example 2	1.07	1.52	186

For prior art ink "Comp C" it was relatively easy to establish and maintain a water window. There was no emulsification and the ink produced a good image.

For prior art ink "Comp D" it was moderately easy to establish and maintain water a window. There was slight emulsification and the ink produced a good images.

5 For the ink of the invention Example 3 it was relatively easy to establish and maintain water window. There was no emulsification and the ink produced a good image. The reactivity of magenta ink made with Example 2 was found to be 86 mJ/cm²

In tables 4 and 5 below: ink tack was measured in a Thwing-Albert electronic inkometer at 10 1200 RPM, 90°F for 3 minutes; Comp E was a 50 : 50 physical blend of the prior art oligomeric mixtures Comp A & Comp B.

Table 4: Inks

15	<u>Oligomer</u>	<u>Ink Tack</u>	<u>Misting</u>	<u>Reactivity, mJ/cm²</u>
		<u>g (average)</u>	<u>ΔE (avg)</u>	<u>1-400 watts / in lamp</u>
	Comp B	12.5	7.7	327
	Example 1	10.8	7.3	274
	Comp E	8.1	9.1	640 (in 2 passes)

20 Thus lithographic inks of the invention demonstrate good color development; acceptable ink tack and misting properties; and good printing capabilities. Furthermore inks of the invention can perform similarly to prior art inks on the press, have much lower color, and costs less to manufacture than the best prior art inks.

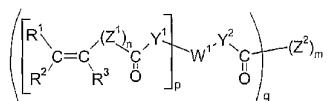
25 It has also been observed that inks made from physical blends of prior art components (especially 50:50 blends of Comp A and Comp B) compare unfavourably with the (in situ reacted) mixtures of the present invention as the blends tend to exhibit high misting and low tack values. It is also considerably more difficult to add pigment to physical blends compared to the mixtures of the present invention. Yet the mixtures of the invention had 30 comparable reactivities to a reactive oligomer (Comp B) while the physical blend of Comp A and Comp B was much less reactive (e.g. required two passes at the lowest conveyor speed to achieve a cure)..

35 Thus the in situ reacted mixtures of the present invention exhibited improved properties and a good balance between the properties of a blend and the best component thereof having more of the advantages of both with fewer of the disadvantages of either. Thus without wishing to be bound by any theory it is believed that the in situ esterification used to prepare Examples 1 & 2 of the present invention generates a product mixture with

more components than the prior art compositions Comp A or Comp B or mixtures thereof. Thus the improved properties of Example 1 & 2 may be due to these additional components generated for example the presence of effective amounts of more than one polyol, as such components are not believed to be present in either Comp A, Comp B or an physical blend thereof.

CLAIMS

1 A composition comprising at least one compound of Formula 1:



Formula 1

5 in which

n and/or m independently represent 0 or 1;

p and/or q independently represent an integer from 1 to 5;

R¹ to R³ represent independently, H, optional substituent(s) and/or C₁₋₃₀organo;

10 Y¹ and Y² independently represent oxy, thioxy and/or optionally organo substituted imino; Z¹ and Z² independently represent a divalent moiety selected from an optional substituent and/or C₁₋₆₀organo; and

W¹ represents a mono to hexavalent C₁₋₃₀organo moiety where each of the Y¹ and the Y² moiety(ies) may be attached to the same and/or different atoms thereon;

15 with the proviso(s) that the composition comprises:

(a) at least three different compounds of Formula 1;

(b) at least one compound of Formula 1 where at least three of the moieties attached to W¹ are different; and/or

(c) further comprises at least two different polyols derivable from a compound of 20 Formula 1 and/or a component thereof.

2. A composition according to claim 1, in which in Formula 1 R¹ to R³ are independently H, an optional substituent and/or optionally substituted C₁₋₁₈hydrocarbo.

25 3. A composition according to claim 2, in which R¹ to R³ are independently H and/or optionally substituted C₁₋₁₂hydrocarbo.

4. A composition according to claim 3, in which R¹ to R³ are independently H and/or C₁₋₄hydrocarbo.

30 5. A composition according to claim 4, in which R¹ to R² are both H and R³ is independently H or methyl.

6. A composition according to claim 5, in which R¹ is H; R² is H and R³ is H.

7. A composition according to claim 1, in which in Formula 1 Y¹ and Y² are independently -O-, -N(C₁₋₁₂hydrocarbo)-; or -NH-.

5 8. A composition according to claim 9, in which Y¹ and Y² are independently -O- or -NH-.

9. A composition according to claim 10, in which Y¹ and Y² are both -O-.

10 10. A composition according to claim 1, in which in Formula 1, n is 0; m is 1, p is 3 and q is 2.

11. A composition according to claim 1, in which in Formula 1, Z¹ and Z² are independently optionally substituted C₆₋₆hydrocarbo.

15 12. A composition according to claim 11, in which Z¹ is absent and Z² represents C₆₋₁₆arylene or a C₂₀₋₆₀hydrocarbylene, either optionally comprising from one to ten hydrocarbylidene groups.

20 13. A composition according to claim 12, in which Z¹ is absent and Z² represents C₆₋₁₆arylene or a C₂₀₋₄₀hydrocarbylene comprising four alkanyl groups.

14. A composition according to claim 1, in which in Formula 1, W¹ represents tetravalent C₁₋₂₀organo where each of the Y¹ and the Y² moiety(ies) are attached to different atoms thereon.

25 15. A composition according to claim 14, in which W¹ represents a tetravalent C₁₋₁₆hydrocarbylene optionally comprising one or more oxy groups.

30 16. A composition comprising
(I) a plurality of different compounds and/or polymers each compound and/or polymer comprising two terminal organo moieties and a central organo moiety; where each terminal moiety comprises three hydrocarbylideny carbonyloxy groups and each terminal moiety is attached to the central moiety via an oxy carbonyl group;
35 (III) a plurality of different end capping reagents comprising at least three hydrocarbylideny carbonyloxy groups;

where the mixture comprises at least one polymer or compound having different terminal groups thereon.

17. A process comprising the steps of
 - 5 (a) reacting in an esterification reaction
 - (i) a plurality of different polyols with;
 - (ii) a plurality of different polycarboxylic acids and/or precursors therefor;in an manner to retain a plurality of (preferably three) free hydroxy groups in the resultant polyester(s) and retain substantial amounts of un-cross-linked polyesters in the resultant product; followed by
 - 10 (b) reacting substantially all of the free hydroxy groups present in the resultant mixture of polyesters with an acrylating agent; to form mixture comprising: at least one acrylated polyester having terminal ester groups thereon derived from different polyols; and a plurality of acrylated polyols;
 - 15 the mixture having a hydroxy (OH) number (measured using ASTM E222-73) of no more than about 100 mg KOH/g, optionally the mixture being substantially free of hydroxy comprising species.
 18. A composition obtained and/or obtainable by a process as claimed in claim 17.
 - 20 19. A method of preparing an ink comprising the steps of mixing a composition as claim in any preceding claim with a suitable carrier medium.
 20. An ink obtained and/or obtainable by a process as claimed in claim 19.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 02/05284
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08B63/21 C09D11/10		
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 C08G C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 983 712 A (MEIXNER JUEGEN ET AL) 8 January 1991 (1991-01-08) claims 1,2 ---	17,18
Y	US 3 952 032 A (DUFOUR PAUL ET AL) 20 April 1976 (1976-04-20) cited in the application abstract ---	19,20
X	US 4 304 879 A (EHRHART WENDELL A ET AL) 8 December 1981 (1981-12-08) claim 1 ---	17,18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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		
B earlier document but published on or after the international filing date		
L document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or教義 underlying the invention		
X 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 or known techniques, and this combination being obvious to a person skilled in the art.		
S document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 October 2002	Date of mailing of the international search report 05/11/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5016 Patentlaan 2 NL-2233 RA Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Decocker, L	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

International Application No. PCT/EP 02 05284

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 1-16

Present claims 1-16 relate to an extremely large number of possible compounds/products. In fact, the claims contain so many options, variables, possible permutations and provisos that a lack of clarity (and/or conciseness) within the meaning of Article 6 PCT arises to such an extent as to render a meaningful search of the claims impossible. As an example, the formula as presented in claim 1 appears to be vague and indefinite, since several substituents are defined to be "optional substituents" only. Furthermore, the link between the group resulting from the acrylation reaction at Z1 appears to be obscure. Consequently, the search has been carried out for those parts of the application which do appear to be clear (and/or concise), namely claims 17-20

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT	
International application No. PCT/EP 02/05284	
Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)	
<p>This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:</p> <p>1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:</p> <p>2. <input checked="" type="checkbox"/> Claims Nos.: 1-16 because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically: see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210</p> <p>3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).</p>	
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)	
<p>This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:</p> <p>1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.</p> <p>2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.</p> <p>3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:</p> <p>4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:</p>	
<p>Remark on Protest</p> <p><input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.</p> <p><input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.</p>	

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			
		International Application No PCT/EP 02/05284	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4983712	A 08-01-1991	DE 3922875 A1 AT 115978 T CA 2019867 A1 DE 59008060 D1 EP 0407826 A2 ES 2067596 T3 JP 2858895 B2 JP 3052914 A	24-01-1991 15-01-1995 12-01-1991 02-02-1995 16-01-1991 01-04-1995 17-02-1999 07-03-1991
US 3952032	A 20-04-1976	GB 1461597 A AT 396274 A AU 6894574 A BE 814979 A1 CA 1030979 A1 CH 591417 A5 DD 115689 A5 DE 2423354 A1 DK 379375 A ES 426283 A1 FR 2237875 A1 FR 2264831 A1 IL 44822 A IT 1013159 B JP 1242612 C JP 56152818 A JP 59018409 B JP 1196874 C JP 50052020 A JP 58028272 B LU 70074 A1 NL 7406326 A ,B, NO 143062 B NO 752955 A RO 67843 A1 SE 431447 B SU 639442 A3 US 4082710 A	13-01-1977 15-05-1978 20-11-1975 14-11-1974 09-05-1978 15-09-1977 12-10-1975 19-12-1974 22-08-1975 16-11-1976 14-02-1975 17-10-1975 17-12-1978 30-03-1977 14-12-1984 26-11-1981 27-04-1984 21-03-1984 09-05-1975 15-06-1983 24-02-1975 19-11-1974 01-09-1980 18-11-1974 30-04-1981 06-02-1984 25-12-1978 04-04-1978
US 4304879	A 08-12-1981	CA 1173593 A1	28-08-1984

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 アルセノー、ジョアン

アメリカ合衆国 ジョージア、マリエッタ、ホースシュー ベンド ロード 2810

(72)発明者 ウェイスマン、ピーター

アメリカ合衆国 ジョージア、ウッドストック、サイカモア レイン 600、アパートメント
211

F ターム(参考) 4J029 AA03 AB04 AC04 AE11 BA02 BA07 CA02 CA09 CB04 GA41
GA42 HA01 HB01 JB16 KE03 KH01
4J039 AD21 AE06 BC20 BC33 BC54 GA02 GA09
4J127 AA02 AA03 BA071 BB041 BB071 BB211 BC021 BC131 BD141 BE34X
BE341 BG18X BG181 CA01 FA11