

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.05.2002**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.05.2001**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/01112378**
(33) Země priority: **EP**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18.06.2003**
(Věstník č. 6/2003)
(86) PCT číslo: **PCT/EP02/05331**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/094952**

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 166

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 09 D 11/10

B 41 M 1/10

B 42 D 15/00

(71) Přihlašovatel:

SICPA HOLDING S. A., Prilly, CH;

(72) Původce:

Veya Patrick, Morges, CH;

Amrein Olivier, Lausanne, CH;

Christinat Alexia, Renens, CH;

(74) Zástupce:

Matějka Jan JUDr., Národní 32, Praha, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

UV Vytvrditelná hlubotisková barva

(57) Anotace:

Hlubotisková barva obsahující první pojivovou sloučeninu zvolenou ze skupiny ve vodě rozpustných nebo vodou ředitelných akrylátových oligomerů a případně druhou monomerní pojivovou sloučeninu, zvolenou ze skupiny obsahující ve vodě rozpustné nebo vodou ředitelné PEG diakrylátové nebo polyethoxylované polyoltriakrylátové monomery pro nastavení viskozity barvy. Barva dále zahrnuje fotoiniciátor pro iniciaci polymerace pojivových sloučenin po ozáření elektromagnetickým zářením nebo svazkem elektronů. Dále mohou být případně přítomna aditiva, jakými jsou například pigmenty, plniva, fotosenzibilizátory, stabilizátory, emulgátory a bezpečnostní pigmenty. Barva vykazuje vynikající stíratelnost a je možné ji vysrážet ze stíracího roztoku.

UV Vytvrditelná hlubotisková barva

Oblast techniky

Vynález se týká hlubotiskové barvy; způsobu výroby a aplikace této barvy; použití této barvy při hlubotiskovém způsobu; a způsobu vysrážení výsledného stíracího roztoku, stejně jako ceniny získané hlubotiskovým způsobem využívajícím uvedenou barvu. Tato barva obsahuje složky, které jsou polymerovatelné radikálovou reakční cestou v důsledku ozáření elektromagnetickým ozářením nebo ozářením svazkem elektronů. Barva dále vykazuje vhodnou disperzibilitu ve stíracích roztocích s nízkou koncentrací hydroxidu sodného.

Dosavadní stav techniky

Tisk cenin vyžaduje vynikající kvalitu tisku, a zejména opatření, která zabraňují padělání a zneužití vytištěných cenin.

Ceniny se výhodně tisknou hlubotiskovou technikou. Výrazem „hlubotisk“, jak je použit v této přihlášce vynálezu, se rozumí způsob tisku, který využívá tzv. „gravírované ocelové matrice“ nebo „měděné desky“ a který je v daném oboru známý. Zde použitými tiskařskými deskami jsou zpravidla pochromované gravírované niklové desky nebo válce vyrobené galvanickou replikací, často ručně gravírované originální měděné desky. Tuto definici nelze aplikovat na rovněž dobře známé tiskařské způsoby rotačního

gravírování nebo gravírování, které jsou založeny na různých typech barvy.

U rotačního tisku používajícího gravírovanou ocelovou matrici je rotační gravírovaný ocelový válec, který nese vzor nebo obraz pro tisk, opatřen barvou, která je nanesena pomocí jednoho nebo několika barvicích válců, pomocí kterých se vzor tiskařských barev různých odstínů přenesse na tiskařský válec. Po přenesení barvy se přebytek barvy na rovném povrchu tiskařského válce setře rotačním stíracím válcem pokrytým materiálem plastisol. Potom se zbytek barvy zachycený ve vyrytém vzoru tiskařského válce přenesse za působení tlaku na podklad, který má být potištěn a kterým může být papír nebo plastický materiál ve formě archu nebo pásu. Stírací válec se kontinuálně čistí za použití ředěného vodného roztoku hydroxidu sodného jako emulgačního média pro setřenou přebytečnou barvu nebo za použití stíracího zařízení papír/kaliko nebo za použití organického rozpouštědla, jakým je například trichlorethylen. Tyto provozní kroky a zařízení používaná pro tisk gravírovanou ocelovou matricí jsou odborníkům v daném oboru známy.

Tiskařské barvy pro tisk cenin metodou gravírované ocelové matrice na v současné době používaných hlubotiskových lisech, do kterých lze zavádět jak archy, tak pás podkladového materiálu, musí uspokojovat následující požadavky:

- správné rheologické vlastnosti v okamžiku přenosu barvy na tiskařský válec a v okamžiku tisku (rheologie);

- schopnost barvy být snadno a kvantitativně odstraněna z netisknoucích ploch povrchu tiskařské matrice (stíratelnost);
- snadné čištění stíracího válce vodným roztokem obsahujícím 0,1 % až 1 % hydroxidu sodného a podobnou koncentraci detergentu nebo i čistou vodou (čistitelnost);
- stabilitu barvy před tiskem na barvicích válcích až do okamžiku tisku;
- filmotvorné vlastnosti tak, aby byla možná další manipulace s archy nebo pásy nesoucími vytištěnou fólii o tloušťce dosahující až 200 μm , nejpozději 24 h po tisku nebo výhodně bezprostředně po tisku;
- neobtahující vlastnosti: v případě tisku na kontinuální pás rychlostí 150 m/min je zapotřebí okamžité navíjení potištěného podkladu; systém barvy musí zajistit, aby nedošlo k žádnému přenosu barvy z čerstvě natištěného povrchu na spodní stranu navinutého podkladu, který je s ním v kontaktu; v případě tiskařských strojů vybavených zařízením pro sušení horkým vzduchem (dodávaným například společnostmi TEC-Systems, W.R. Grace & Co.) je rychlost potisku pásu až 150 m/min a hloubka vyrytého vzoru až 200 μm ; u lisů, do kterých se zavádí archy, musí být bezprostředně po tisku na sebe narovnáno 500 až 10 000 archů, v závislosti na konkrétním podkladu určeném pro tisk a na hloubce gravírování bez dělicích archů;

- vynikající chemickou a mechanickou odolnost tisku stanovenou podle specifikací INTERPOLu na 5 International Conference on Currency and Counterfeiting v roce 1969 nebo podle Bureau of Engraving and Printing's test methods, jak jsou vedeny v BEP-88-214 (TN) sekce M5;
- přijatelné toxikologické a environmentální vlastnosti.

Jak je v tiskařském oboru známo, potištěný podklad musí být zpravidla sušen, aby mohl být následně zpracován a aby konečný produkt získal požadovanou odolnost.

Výraz „sušení“ zahrnuje tři různé mechanismy, které jsou odborníkům v daném oboru známy. Dva způsoby čistě fyzikálního sušení se označují jako odpařování těkavého rozpouštědla z pasty vytištěné barvy, při kterém zůstanou na podkladu ty složky barvy, jakými jsou pevná pryskyřice a pigment, a resorpce (nasátí) netěkavého rozpouštědla barvy do substrátu. Třetí způsob představuje způsob chemického sušení, rovněž označovaný jako vytvrzení, a označuje transformaci kapalně kompozice do pevného stavu chemickou polymerací nebo síťovací reakcí. Při sušení jedné konkrétní tiskařské barvy lze použít jeden nebo několik těchto způsobů sušení, přičemž tiskař zpravidla nedělá rozdíly mezi fyzikálním a chemickým sušením.

Hlubotiskové barvy se zpravidla vytvrzují oxidační reakcí. Tato metoda je spíše pomalá, a s dokumenty odpovídajícím způsobem potištěnými a složenými na sebe nelze zpravidla manipulovat a nelze je dále zpracovávat dříve, než za jeden až několik dní, během kterých dojde k jejich vysušení.

Vytvrzování vytištěných barev UV zářením je známé, a v tiskařství široce využívané. UV vytvrzování umožňuje rychlé, téměř okamžité vysušení vytištěné barevné fólie, a tím otevírá cestu pro zvýšení produkce. Chemickou vytvrzovací reakci ve většině případů iniciují radikály vytvořené UV zářením. Pro získání dostatečné citlivosti na UV záření je nezbytné zabudovat do tiskařské barvy fotoiniciátor, který se pod vlivem působení UV záření rozkládá a tvoří tak volné radikály, které zase iniciují vytvrzovací reakci.

FR 2274669 Popisuje hlubotiskovou barvu na bázi laku (pojivo), jehož podstatou jsou tungový olej a nenasycené alifatické dikarboxylové kyseliny, které lze vytvrdit UV zářením v přítomnosti kyslíku. Díky typu použitých chemických sloučenin je rychlost vytvrzování (polymerace) tohoto druhu pojiva poměrně pomalá a kompletní reakce tak vyžaduje dlouhou dobu. Tento dokument rovněž uvádí, že hlubotisková barva je dispergovatelná v roztocích alkalických hydroxidů, ve kterých se koncentrace alkalického hydroxidu zpravidla pohybuje v rozmezí od 0,5 % hmotn. do 2 % hmotn. Aby se podpořila disperze ve stíracím roztoku, je třeba přidat povrchově aktivní molekuly (povrchově aktivní činidla), jakými jsou například sulfonovaný ricinový olej nebo laurylsulfát sodný.

EP 432093 Popisuje další hlubotiskovou barvu, která je dispergovatelná v roztoku alkalického uhlovodíku. Koncentrační rozmezí roztoku alkalického hydroxidu je stejné, jako v případě výše jmenovaného patentu. Tato hlubotisková barva se vytvrzuje po UV ozáření kationtovým polymeračním způsobem. Nicméně protože navržené fotoiniciátory obsahují toxické chemické prvky, jakými jsou

například arsen, antimon, resp. fluor, reprezentují určité toxikologické nebezpečí.

Podstata vynálezu

Cílem vynálezu je překonat nedostatky dosavadního stavu techniky, zejména poskytnutím hlubotiskové barvy, kterou lze snadno a zcela vytvrdit, která vyžaduje ekologičtější sloučeniny pro nezbytné ošetření následující po setření tiskařského lisu a která neobsahuje toxikologicky problematická aditiva. Další vlastností hlubotiskové barvy podle vynálezu je rozpustnost barvy ve vodě a jednoduchý, rychlý a ekonomický způsob vysrážení rozpuštěné barvy ze stíracího roztoku.

Dalším cílem vynálezu je poskytnout tiskařské barvy, které by byly vytvrditelné UV zářením nebo zářením krátkovlnného viditelného světla, pro tisk cenin tiskařskou metodou gravírované ocelové matrice. Ještě dalším cílem vynálezu je poskytnout tiskařskou barvu, která bude mít v porovnání se známými tiskařskými barvami zvýšenou rozpustnost ve vodě. Cílem vynálezu je konečně i poskytnutí UV vytvrditelné tiskařské barvy na bázi fotoiniciačních sloučenin s nízkou toxicitou.

Těchto a dalších cílů vynález dosahuje v souladu s nezávislými nároky.

Tiskařská barva podle vynálezu určená pro hlubotisk obsahuje pojivo, které se zvolí ze skupiny ve vodě rozpustných nebo vodou ředitelných akrylátových oligomerů. Podle vynálezu jsou výhodnými oligomery urehtanakrylátové oligomery a epoxyakrylátové oligomery, protože tyto

produkty jsou buď komerčně dostupné, nebo se snadno připraví za použití komerčních výchozích produktů. Ve vodě rozpustné urethanové akryláty lze připravit z ve vodě rozpustných neboli hydrofilních polyolů (ethoxylovaných polyolů, jakým je například ethoxylovaný trimethylolpropan od společnosti Perstorp Speciality Chemicals, Švédsko) a 2-hydroxyethylakrylátu nebo ethoxylovaných monoakrylátů (jakými jsou například polyethylen- nebo polypropylen-glykolmonoakryláty, Bisomer od společnosti Laporte Performance Chemicals, UK), které jsou roubovány na ve vodě rozpustné polyoly za použití diisokyanátů (toluendiisokyanát TDI, hexan-1,6-diisokyanát HDDI, isoforondiisokyanát IPDI atd.).

Ve vodě rozpustné epoxiakryláty lze připravovat z ethoxylovaných di- nebo triglycidyletherů (jakými jsou například polyethylen- nebo polypropylenglykoldiglycidylethery, například diethylenglykol diglycidylether od společnosti Sigma-Aldrich, polyoxypropylendiglycidylethery a polyoxypropylentriglycidylethery, Eurepox od společnosti Witco, a například triglycidylether na bázi 9-ethoxylovaného trimethylolpropanu, Grilonit V51-56 od společnosti EMS Chemie, Švýcarsko) přidáním akrylové kyseliny za použití standardního postupu.

Alternativními oligomery, které lze použít, jsou polyesterakryláty a akrylové akryláty. Každý oligomer obsahuje reakční akrylátové funkční skupiny a dvě nebo více opakujících se jednotek oddělujících tyto funkční skupiny. Výraz „oligomer“, jak je zde použit, označuje molekuly, které se získají vzájemným chemickým spojením dvou nebo více reakčních jednotek (monomerů), přičemž počet navázaných reakčních jednotek zůstává stále relativně nízký. Oligomery jsou mezistupněm mezi monomery a konečným

polymerem. Mají molekulovou hmotnost, která je vyšší než molekulová hmotnost monomerů, ale nižší než je molekulová hmotnost výsledného konečného polymeru. Akrylátové monomery jsou monomery, které obsahují reakční akrylátovou ($R_1R_2C=CR_3-CO-OR_0$) skupinu (R_0 je buď organický zbytek, atom vodíku nebo záporný náboj). Akrylátové oligomery jsou produkty s vyšší molekulovou hmotností, které jsou výsledkem síťování přes akrylovou dvojnou vazbu dvou nebo více akrylátových monomerů.

Monomery, které mají nízkou viskozitu, jsou rovněž popisovány jako reakční ředidla, vzhledem ke skutečnosti, že jsou schopny snižovat viskozitu oligomeru nebo pre-polymeru, zatímco se zabudují do struktury vytvrzené konečné fólie. Pojiva nebo pryskyřice, která jsou v podstatě syntetickými nebo přírodními polymery se střední nebo nízkou molekulovou hmotností, se u barev a nátěrových látek používají pro „přilepení“ požadovaných funkčních aditiv, jakými jsou například pigmenty, k podkladu a/nebo pro vytvoření zesíťovaného povlaku s vyšší molekulovou hmotností na povrchu podkladu, který tomuto podkladu poskytne požadované vlastnosti a vzhled.

Oligomery neboli prepolymery, které jsou vytvrditelné ozařováním, mají mnohem nižší molekulovou hmotnost než pryskyřice. Maximálně jsou tvořeny několika opakujícími se monomerními jednotkami, které se po interakci s dopadajícím zářením s dostatečnou intenzitou vzájemně kombinují („polymerace“) a poskytují zesíťovanou vysokomolekulární strukturu. Výrazy „oligomer“ a „prepolymer“ jsou obecně zaměnitelné, pokud jde o technologickou oblast nátěrových látek nebo barev vytvrditelných pomocí záření, a je zřejmé, že mají odlišný význam od významu výrazu „monomery“.

Přesněji řečeno, monomer je molekulární druh, který je schopen tvořit chemické vazby se stejnými nebo s podobnými typy molekul, což má za následek vznik řetězců, vrstev nebo trojrozměrných sítí (polymerů), které mohou obsahovat několik až velmi vysoký počet monomerních stavebních bloků. V kontextu vynálezu je třeba monomery chápat jako molekulové jednotky, které lze polymerovat v důsledku působení radiace a které mají zpravidla, ale není to nezbytné, nižší molekulovou hmotnost než oligomery a prepolymery. Monomery mají obecně nižší viskozitu než oligomery a lze je použít jako reakční ředitla pro snížení viskozity radiací vytvrditelných formulací, pro zvýšení rychlosti vytvrzování a pro zvýšení hustoty zesíťování (Chemistry & Technology of UV & EB formulation for coatings, inks and paints, sv. 2, str. 31).

V kontextu vynálezu znamená výraz „rozpustnost ve vodě“, že se množství 5 g sloučeniny, označené jako rozpustná, rozpustí při teplotě 20 °C až 50 °C v 95 ml stíracího roztoku. Odpovídající teplota zakalení by měla být buď nižší než 20 °C nebo vyšší než 50 °C. Běžné stírací roztoky používané pro hlubotisk obsahují hydroxid sodný v přibližně 0,5% až 1,2% koncentraci. V případě hlubotiskových barev podle vynálezu je hydroxid sodný přítomen v 0% koncentraci (čistá voda) až 0,5% koncentraci. Koncentrace hlubotiskové barvy ve stíracím roztoku zpravidla nepřesahuje 5 %. Akryláty podle vynálezu ve vodě rozpustné nebo ředitelné vodou se zvolí podle výše naznačeného schématu.

Skupina urethanakrylátů zahrnuje alifatické urethanakryláty, alifatické urethandiakryláty a urethanakrylátové oligomery, které jsou dostupné od různých dodavatelů. Skupina epoxyakrylátů zahrnuje alifatické epoxyakryláty,

alifatické epoxydiakryláty a epoxyakrylátové oligomery, které jsou experimentálními produkty dostupnými od již zmiňované společnosti Sicpa S.A. France. Pojivem může být rovněž směs výše zmiňovaných skupin akrylátových oligomerů. Použití sloučenin rozpustných ve vodě nebo vodou ředitelných snižuje množství potřebných emulgátorů nebo povrchově aktivních činidel, které je zapotřebí pro dosažení vhodné disperzibility tiskařské barvy ve vodných roztocích.

Další případnou, nicméně výhodnou, složkou tiskařské barvy jsou monomery zvolené ze skupiny ve vodě rozpustných nebo vodou ředitelných polyethylenglykol (PEG) diakrylátových nebo polyethoxylovaných polyoltriakrylátových monomerů, které se používají pro nastavení viskozity tiskařské barvy na požadovanou hodnotu. PEG Diakrylátové monomery zahrnují sloučeniny, jakými jsou například PEG-X diakrylátové monomery, kde se X pohybuje v rozmezí od 200 do 700, které jsou dostupné od různých dodavatelů. (Poly)ethoxylované polyoltriakrylátové monomery zahrnují sloučeniny, jakými jsou například 7-ethoxylovaný trimethylolpropantriakrylát (TMPTA), 14-ethoxylovaný TMPTA, 15-ethoxylovaný TMPTA, 20-ethoxylovaný TMPTA nebo 15-ethoxylovaný bisfenol-A diakrylátové monomery. Většina výše jmenovaných sloučenin je komerčně dostupná. Je třeba poznamenat, že tento výčet nelze chápat jako kompletní a omezující počet použitelných sloučenin ve zmíněných třídách.

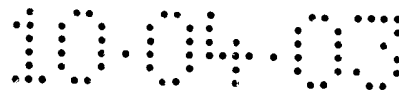
Viskozita barvy mimo jiné závisí na konkrétním obsahu vody, pigmentů, plniv a dalších složek. Nicméně existují zde určitá omezení pro množství každé z látek, která jsou určena způsobem tisku a požadovanými vlastnostmi tisku.

Například u hlubotisku je díky vysokému tlaku používanému v průběhu tisku nadbytečné množství vody v barvě škodlivé.

Další složkou tiskařské barvy je fotoiniciátor, který je potřebný k iniciaci polymerní reakce požadovaného pojiva po ozáření elektromagnetickým zářením nebo svazkem elektronů.

Dalšími složkami tiskařské barvy jsou aditiva, například pigmenty poskytující barvě její odstín, plniva, fotosenzibilizátory, fotostabilizátory, emulgátory, a stejně tak specifická aditiva používaná jako bezpečnostní prvky.

Pojivo, a případně další monomery, je třeba podle vynálezu vhodně zvolit tak, aby se získala kompozice, která je v podstatě stoprocentně dispergovatelná ve vodném smáčecím roztoku. Stoprocentní dispergovatelnost je v tomto případě optimální. Výraz „dispergovatelný“ je třeba chápat tak, jak je definován v Römpp Lexikon, „Lacke und Druckfarben“, publ. 1998, Thieme Verlag Stuttgart, str. 147. Vodný stírací roztok může obsahovat hydroxid sodný v koncentraci, která se pohybuje od 0 % hmotn. do 0,5 % hmotn. Nicméně koncentrace hydroxidu sodného se výhodně volí mezi 0,1 % hmotn. až 0,3 % hmotn. a výhodněji mezi 0,1 % hmotn. až 0,2 % hmotn. V podstatě úplná disperzibilita barvy vyloučí oddělení barvy z vodného stíracího roztoku, a tak vyloučí možné zanášení součástí systému obsahujícího vodný stírací roztok. Navíc, jak bude diskutováno níže, umožňuje v podstatě úplná dispergovatelnost zvýšit regeneraci nepoužité barvy z vodného stíracího roztoku.



Nízká koncentrace hydroxidu sodného ve stíracím roztoku potřebném pro tisk barvy podle vynálezu je výhodná tím, že v porovnání se známými stíracími roztoky, které pro tisk barev vyžadují mnohem vyšší koncentraci hydroxidu sodného, mnohem méně zatěžuje životní prostředí. Nicméně roztoky s nízkou koncentrací hydroxidu sodného používané pro tisk barvy podle vynálezu stále poskytují dostatečně alkalické podmínky pro účinnou ochranu stíracího systému před korozí.

Hlavní aspekt vynálezu se týká nastavení a řízení viskozity hlubotiskové barvy. Viskozita hlubotiskové barvy se zvolí tak, aby dosahovala při teplotě 40 °C 7 Pa·s až 60 Pa·s. Výhodně se viskozita při teplotě 40 °C pohybuje v rozmezí 12 Pa·s až 40 Pa·s a výhodněji mezi 15 Pa·s až 30 Pa·s, což jsou hodnoty, při kterých se dosáhne vhodných rheologických vlastností barvy při tisku.

Viskozita pojiva se v souladu s vynálezem zvolí tak, aby ležela při teplotě 40 °C v rozmezí od 5 Pa·s do 40 Pa·s. To otevírá možnost snížit množství dalších složek formulace, které jsou nezbytné pro dosažení rheologických vlastností barvy.

Pojivo se výhodně zvolí z výše zmíněné skupiny sloučenin majících molekulární hmotnost M_w 1500 g/mol až 10 000 g/mol, přičemž molekulová hmotnost M_w se stanoví podle postupů popsanych v Polymer Synthesis, 2. revidované vydání, Paul Rempp a Edward W. Merrill, vydavatelé Hüthig & Wepf 1991, 344 stran. Toto rozmezí molekulových hmotností poskytuje barvu s dostatečnou schopností zesíťování a vytvoření stabilní trojrozměrné sítě.

Obsah ve vodě rozpustného nebo vodou ředitelného urethanakrylátového nebo epoxiakrylátového oligomeru v hlubotiskové barvě představuje 30 % až 70 % celkové hmotnosti barvy. Obsah pojiva se výhodně pohybuje v rozmezí 40 % hmotn. až 60 % hmotn. a výhodněji 45 % hmotn. až 55 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti kompozice.

Obsah ve vodě rozpustných nebo vodou ředitelných PEG diakrylátových nebo polyethoxylovaných polyoltriakrylátových monomerů podle vynálezu se výhodně zvolí v rozmezí 5 % hmotn. až 25 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti barvy. Výhodný obsah ve vodě rozpustných nebo vodou ředitelných PEG diakrylátových nebo polyethoxylovaných polyoltriakrylátových monomerů se pohybuje v rozmezí 10 % hmotn. až 20 % hmotn. a výhodněji v rozmezí 10 % hmotn. až 15 % hmotn.

Toto množství ve vodě rozpustných nebo vodou ředitelných PEG diakrylátových nebo polyethoxylovaných polyoltriakrylátových nebo tetraakrylátových monomerů umožňuje nastavení viskozity celé tiskařské barvy. Tyto složky současně poskytují podobné funkční skupiny jako pojivo a optimálním způsobem se tak podílejí na tvorbě zpolymerované matrice pojiva.

Hlubotisková barva obsahuje fotoiniciátor, který je schopen iniciovat radikálovou polymerační reakci u výše zmíněného pojiva a monomerů. Vhodný typ fotoiniciátoru umožní zahájit vhodný typ polymerační reakce, která v ideálním případě probíhá vysokou reakční rychlostí a umožňuje rychlé vytvrzení vytištěné barvy.

Podle dalšího aspektu vynálezu lze fotoiniciátor zvolit ze skupiny sestávající z acetofenonových nebo

benzofenonových typů sloučenin. Je známo, že tyto typy fotoiniciátorů se štěpí na volné radikály, pokud jsou vystaveny UV záření nebo záření krátkovlnného viditelného světla, a tyto radikály jsou schopny iniciovat polymerační procesy.

Fotoiniciátor může mít maximální absorpci při vlnových délkách 300 nm až 450 nm. Záření těchto vlnových délek se snadno generuje pomocí zařízení, jakými jsou například střednětlaká rtuťová lampa, respektive galiem/olovem, železem/kobaltem dotovaná rtuťová lampa.

Dalším aspektem vynálezu je použití fotosenzibilizátoru, který umožňuje vyšší výtěžek zachyceného UV nebo krátkovlnných viditelných fotonů. Fotosenzibilizátor se zvolí z thioxanthonové skupiny chemických sloučenin. Tato skupina zahrnuje například isopropylthioxanthon (ITX), 1-chlor-2-propoxythioxanthon (CPTX), 2-chlorthioxanthon (CTX) a 2,4-diethylthioxanthon (DETX), a stejně tak jejich směsi.

Podle dalšího aspektu vynálezu se do barvy přidává UV stabilizátor. V barvách podle vynálezu byl úspěšně použit stabilizátor Florstab UV-1 od společnosti Kromachem Ltd, UK. Přítomnost UV stabilizátoru má vyloučit předčasnou polymeraci během přípravy nebo při manipulaci s barvou před použitím, a stejně tak při samotném tisku před krokem, ve kterém má proběhnout vytvrzování iniciované ozařováním.

Ještě další aspekt vynálezu se týká obsahu pigmentu v tiskařské barvě. Podle vynálezu lze pigment použít v množství mezi 3 % hmotn. až 23 % hmotn. Výhodně se obsah pigmentu pohybuje mezi 5 % hmotn. až 12 % hmotn. a výhodněji mezi 7 % hmotn. až 10 % hmotn., vztaženo k

celkové hmotnosti barvy. Typ pigmentu se zvolí ze skupiny pigmentů, které lze použít ve známých UV vytvrditelných barvách.

Podle dalšího aspektu vynálezu se obsah plniva zvolí tak, aby ležel mezi 6 % hmotn. až 50 % hmotn., vztaženo ke hmotnosti kompozice. Množství plniva leží výhodně mezi 25 % hmotn. až 40 % hmotn. a výhodněji mezi 25 % hmotn. až 35 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti barvy.

Podle ještě dalšího aspektu vynálezu se plnivo zvolí ze skupiny přírodních a uměle připravených uhličitanů vápenatých. Výhodně se zvolí ten typ uhličitanu vápenatého, který má nízkou absorpci oleje, čímž se vyloučí zachycení části pojiva uvnitř plniva, které by mělo za následek nekompletní polymeraci pojiva.

Další část vynálezu představuje výroba hlubotiskové barvy, jejíž viskozita se při teplotě 40 °C pohybuje v rozmezí od 7 Pa·s do 60 Pa·s. Výhodnější rozmezí viskozity při teplotě 40 °C je 12 Pa·s až 40 Pa·s a výhodnější 15 Pa·s až 30 Pa·s. Viskozita barvy se podle vynálezu nastaví přidáním ve vodě rozpustných nebo vodou ředitelných PEG diakrylátových nebo polyethoxylovaných polyoltriakrylátových monomerů.

Další částí vynálezu je způsob aplikace zářením vytvrditelné hlubotiskové barvy při hlubotisku použitím vodného stíracího systému. Vodný stírací systém používá stírací roztok obsahující hydroxid sodný v koncentraci mezi 0 % hmotn. až 0,5 % hmotn., výhodně mezi 0,1 % hmotn. až 0,3 % hmotn. a výhodněji mezi 0,1 % hmotn. až 0,2 % hmotn.

Odpadní barvu rozpuštěnou ve stíracím roztoku po tisku lze vysrážet přidáním halogenidu anorganického kovu nebo

roztoku sulfátových solí. Tento způsob se rovněž označuje jako vyvločkování. Účinek zodpovědný za tuto změnu rozpustnosti tiskařské barvy je tzv. „vysolování“, které je odborníkům pracujícím v oblasti zabývající se organickými polymery rozpustnými ve vodě známo. Přidání takového roztoku anorganické soli umožňuje zpětně regenerovat velké množství tiskařské barvy dispergované v odpadním stíracím roztoku, a tedy uvolnit menší množství znečištěné odpadní vody. Vysráženou barvu lze regenerovat standardními separačními metodami, které oddělují pevnou látku od kapaliny a jakými jsou například filtrace, ultrafiltrace, odstředování atd., které jsou odborníkům v daném oboru známy.

Zbývající rozpustné organické složky, které roztok obsahuje po ultrafiltraci, vyvločkování a filtraci, lze stanovit pomocí měření chemické spotřeby kyslíku (COD), celkového organického uhlíku (TOC) a rozpuštěného organického uhlíku (DOC), což jsou standardní postupy používané při charakterizaci odpadní vody. Ekologické hlubotiskové barvy jsou charakteristické nízkými hodnotami COD, TCO nebo DOC ve zbytkovém odpadním stíracím roztoku.

Vynález rovněž zahrnuje způsob vysrážení výše zmíněné hlubotiskové barvy ze stíracího roztoku hlubotiskového lisu. Tohoto vysrážení se dosahuje přidáním halogenidu anorganického kovu nebo roztoku sulfátové soli, jakými jsou například roztoky chloridu vápenatého, chloridu železa, chloridu sodného, chloridu draselného nebo síranu hlinitého.

Vynález dále zahrnuje způsob vysrážení dispergované odpadní hlubotiskové barvy ze stíracího roztoku, přičemž tento způsob zahrnuje nastavení teploty vodného stíracího

roztoku tak, aby ležela v rozmezí mezi teplotou 20 °C až 50 °C, výhodně mezi teplotou 20 °C až 40 °C a nejvýhodněji mezi teplotou 25 °C až 35 °C. Teplota významně ovlivňuje rozpustnost tiskařské barvy ve stíracím roztoku.

Podle dalšího aspektu vynález poskytuje způsob hlubotisku na podklad za použití barvy podle vynálezu. Tisk používající tuto barvu umožňuje nanést na papírový nebo polymerní podklad fólii o tloušťce 20 µm až 60 µm, výhodně 30 µm až 50 µm. Významnou výhodou barev podle vynálezu je, že umožňují zcela a rychle vytvrdit tuto poměrně vysokou fólii ozařováním elektromagnetickým zářením nebo svazkem elektronů a poskytují vynikající a zcela vysušený tisk, který má vynikající chemickou a fyzikální odolnost, a povrch tisku je bezprostředně potom, co opustí tiskařský lis, nelepivý.

Následující příklady mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezu

Seznam zkratk:

- Ebecryl 2001 UCB alifatický urethandiakrylátový oligomer
- Ebecryl 2002 UCB alifatický urethanakrylátový oligomer
- L300-627 SICPA France, urethanakrylátový oligomer
- IRR 210 UCB alkoxylovaný triakrylát
- IRR 280 UCB PEG-400 diakrylát
- Photomer 4155 Cognis 7-ethoxylovaný TMPTA
- Photomer 4158 Cognis 14-ethoxylovaný TMPTA

- OVP[®] opticky variabilní pigment od společnosti Flex Corp., Santa Rosa
- OVI[®] opticky variabilní barva dodávaná společností Sicpa S.A., Lausanne

Příklad I

Barvy se připravily podle obecného vzorce, vytiskly a vytvrdily.

Vzorky	A	B
Ebecryl 2002	46,6	
L300-627		46,6
vosk (Montan)	4,0	4,0
emulgátor	3,0	3,0
UV stabilizátor	2,0	2,0
IRGALITE RED 8B	8,0	8,0
plnivo (CaCO ₃)	30,0	30,0
ESACURE ITX	2,6	2,6
IRGACURE 369	3,8	3,8
Celkem	100,0	100,0

Výsledky	A	B
Viskozita / [Pa·s]	27	45
Lepivost / [T.U.]	240	300
Stíratelnost / papír*	5	5 až 6
Kvalita tisku [60 °C]*	5 až 6	5 až 6
Sušení [2x 50 m/min]*	3 až 4	3
Čistitelnost při 0,1% NaOH*	5 až 6	4 až 5
COD [mg O ₂ ·l ⁻¹]	6500	10 800

*6 = velmi dobré; 5 = dobré; 4 = uspokojující; 3 = slabé;
2 = velmi slabé

Hodnocení výsledků stíratelnosti, kvality tisku, sušení a čistitelnosti v 0,1% roztoku NaOH bylo sestaveno na základě laboratorních zkušeností.

Příklad II

Barvy se připravily způsobem popsaným v příkladu I.

Vzorky	C	D
Ebecryl 2002	35,6	35,6
IRR 210		11,0
IRR 280	11,0	
vosk (Montan)	4,0	4,0
emulgátor	3,0	3,0
UV stabilizátor	2,0	2,0
IRGALITE RED 8B	8,0	8,0
plnivo (CaCO ₃)	30,0	30,0
ESACURE ITX	2,6	2,6
IRGACURE 369	3,8	3,8
Celkem	100,0	100,0

Výsledky	C	D
Viskozita / [Pa·s]	16	20
Lepivost / [T.U.]	110	130
Stíratelnost / papír*	5 až 6	5 až 6
Kvalita tisku [60 °C]*	5 až 6	5 až 6
Sušení [2x 50 m/min]*	5	5
Čistitelnost při 0,1% NaOH*	5	5
COD [mg O ₂ ·l ⁻¹]	10 675	10 865

*6 = velmi dobré; 5 = dobré; 4 = uspokojující; 3 = slabé;

2 = velmi slabé

Příklad III

Vzorky	E	F
Ebecryl 2001	32,0	
Ebecryl 2002		35,6
Photomer 4155	14,6	
Photomer 4158		11,0
vosk (Montan)	4,0	4,0
emulgátor	3,0	3,0
UV stabilizátor	2,0	2,0
IRGALITE RED 8B	8,0	8,0
plnivo (CaCO ₃)	30,0	30,0
ESACURE ITX	2,6	2,6
IRGACURE 369	3,8	3,8
Celkem	100,0	100,0

Výsledky	E	F
Viskozita / [Pa·s]	27	17
Lepivost / [T.U.]	225	125
Stíratelnost / papír*	5 až 6	5 až 6
Kvalita tisku [60 °C]*	5 až 6	5 až 6
Sušení [2x 50 m/min]*	5	5 až 6
Čistitelnost při 0,1% NaOH*	5	5
COD [mg O ₂ ·l ⁻¹]	10 590	10 700

*6 = velmi dobré; 5 = dobré; 4 = uspokojující; 3 = slabé;
2 = velmi slabé

Příklad IV

V případě následujících vzorků se použil monomer PEG400DA (IRR280 nebo Cray Valley SR344) a alifatický urethanakrylátový oligomer (Ebecryl 2002). Připravily se

různé vzorky a testovaly se v červené, magnetické zelené a OVI® formulaci.

vzorek G:	červená
L300-600	35,6
IRR280	11,0
vosk (Montan)	4,0
emulgátor	3,0
UV stabilizátor	2,0
IRGALITE RED 8B	8,0
plnivo (CaCO ₃)	30,0
ESACURE ITX	2,6
IRGACURE 369	3,8
Celkem	100,0

vzorek H:	magnetická zelená
Ebecryl 2002	46,6
vosk (Montan)	4,0
emulgátor	3,0
UV stabilizátor	2,0
Mapico žlut 215	9,5
IRGALITE GREEN GL	1,5
havraní čern	0,45
IRGALITE BLUE IGLD	0,35
plnivo (CaCO ₃)	26,1
ESACURE ITX	2,6
IRGACURE 369	3,8
celkem	100,0

vzorek I:

OVI® zelená až modrá

Ebecryl 2002	46,6
vosk (Montan)	4,5
emulgátor	3,0
UV stabilizátor	2,0
OVP® zelená/modrá	22,0
plnivo (CaCO ₃)	6,5
Aerosil 200	9,0
ESACURE ITX	2,6
IRGACURE 369	3,8
Celkem	100,0

Výsledky	G	H	I
Viskozita / [Pa·s]	6 až 7	30 až 40	30 až 40
Lepivost / [T.U.]	100	200	240
Stíratelnost / papír*	5 až 6	5 až 6	5 až 6
Kvalita tisku [60 °C]*	5*	5 až 6	5
Sušení [2x 50 m/min]*	4 až 5*	4 až 5	5 až 6
Čistitelnost při 0,1% NaOH*	5*	5 až 6	5 až 6

*6 = velmi dobré; 5 = dobré; 4 = uspokojující; 3 = slabé;
2 = velmi slabé

Příklad V**Vzorek J**

Ebecryl 2002	35,6
IRR280	11,0
vosk (Montan)	4,0
emulgátor	3,0
UV stabilizátor	2,0
IRGALITE RED 8B	8,0
plnivo (CaCO_3)	30,0
ESACURE ITX	2,6
IRGACURE 369	3,8
Celkem	100,0

Barva výše uvedeného složení byla vytištěna za podmínek průmyslového tisku. První tisk se prováděl na tiskařském lisu MiniOrlof Intaglio MOI od společnosti De La Rue - Giori za použití jak čistého vodného stíracího roztoku, tak stíracího roztoku obsahujícího 0,1% NaOH. V obou případech byla kvalita tisku a stíratelnost vynikající. Druhý tiskařský pokus se prováděl na tiskařském lisu SuperOrlof Intaglio SOI za stejných podmínek. V případě čistého vodného stíracího roztoku se barva z příkladu I setřela z desky lisu a vyčistila ze stíracího válce správným způsobem. Stíratelnost a čistitelnost barvy se podstatně zlepšila při použití 0,1% nebo 0,2% NaOH stíracího roztoku. Při dalším zvýšení koncentrace NaOH (0,3% NaOH a vyšší) se opět objevily problémy se stíratelností a čistitelností, které se s růstem koncentrace NaOH postupně zhoršovaly.

V případě vzorku J se v obou situacích měřily hodnoty COD:

Vzorek J / CaCl_2 (35%)	COD [$\text{mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$]
Čistý roztok vody, hodnota pH = 6 až 7	2750
0,2% NaOH, hodnota pH = 10 až 11	3340

Příklad VI

Vzorek K byl podobný jako vzorek J, ale IRR280 byl nahrazen oligomerem Ebecryl 2002.

Změřila se COD vzorku G. 3 g čerstvé barvy se 1 h až 2 h dispergovaly v 97 g vody (0,1% NaOH) a při 50 °C se ohřívaly. Za míchání se barevná disperze nechala ochladit. Při 30 °C se přidalo 1,5 % infuzoriové hlínky. Pomalu se v malých dávkách přidal 10% roztok CaCl_2 (celkem 1,5 ml). Pro získání sraženiny barvy obsažené ve vzorku G se použily tři níže popsané soli. Načechraná červená sraženina se odfiltrovala za použití papírového filtru. Roztok se analyzoval při stejných podmínkách.

COD [$\text{mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$]	Vzorek G	Vzorek J	Vzorek K
10% NaCl	10 700	7530	5650
10% CaCl_2	10 600	7490	6490
10% FeCl_3	10 670	7530	7600
10% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	10 570	7440	6940

Jak ukazují výsledky, nezdá se, že by hodnoty COD souvisely s povahou nebo s nábojem vícevalných kationtů použitých pro vyvložkování odpadní barvy. Nicméně povaha akrylátových oligomerů nebo monomerů je v tomto ohledu kritičtější.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Hlubotisková barva, **vyznačující se tím**, že obsahuje
- (a) první pojivovou sloučeninu zvolenou ze skupiny ve vodě rozpustných nebo vodou ředitelných akrylátových oligomerů;
 - (b) případně druhou monomerní pojivovou sloučeninu zvolenou ze skupiny obsahující ve vodě rozpustné nebo vodou ředitelné PEG diakrylátové nebo polyethoxylované polyoltriakrylátové monomery pro nastavení viskozity;
 - (c) fotoiniciátor pro iniciaci polymerace pojiva po ozáření elektromagnetickým zářením nebo svazkem elektronů; a
 - (d) případně aditiva, výhodně pigmenty, plnivo, fotosenzibilizátory, fotostabilizátory, emulgátory, bezpečnostní pigmenty; přičemž

první pojivo (a) a případně druhé pojivo (b) se zvolí tak, aby vytvořila kompozici, která je v podstatě zcela dispergovatelná ve vodném stíracím roztoku majícím koncentraci hydroxidu sodného mezi 0 % hmotn. až 0,5 % hmotn., výhodně mezi 0,1 % hmotn. až 0,3 % hmotn. a výhodněji mezi 0,1 % hmotn. až 0,2 % hmotn.

2. Hlubotisková barva podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že první pojivovou složkou je ve vodě rozpustný nebo vodou ředitelný urethanakrylátový oligomer.

3. Hlubotisková barva podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že první pojivovou složkou je ve vodě rozpustný nebo vodou ředitelný epoxyakrylátový oligomer.

4. Hlubotisková barva podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že první pojivovou složkou je ve vodě rozpustný nebo vodou ředitelný akrylový akrylátový oligomer.

5. Hlubotisková barva podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že první pojivovou složkou je ve vodě rozpustný nebo vodou ředitelný polyesterakrylátový oligomer.

6. Hlubotisková barva podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že první pojivovou složkou je směs ve vodě rozpustných nebo vodou ředitelných oligomerů podle nároku 2 až 5.

7. Hlubotisková barva podle nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že viskozita barvy je při teplotě 40 °C 7 Pa·s až 60 Pa·s, výhodně 12 Pa·s až 40 Pa·s a výhodněji 15 Pa·s až 30 Pa·s.

8. Hlubotisková barva podle nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že viskozita barvy je při teplotě 40 °C 5 Pa·s až 40 Pa·s.

9. Hlubotisková barva podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že se molekulová hmotnost M_w pojiva (a) pohybuje mezi 1500 g/mol až 10 000 g/mol.

10. Hlubotisková barva podle nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že se obsah ve vodě rozpustných nebo vodou ředitelných akrylátových oligomerů pohybuje v rozmezí 30 % hmotn. až 70 % hmotn., výhodně v rozmezí 40 % hmotn. až 60 % hmotn. a výhodněji v rozmezí 45 % hmotn. až 55 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti barvy.

11. Hlubotisková barva podle nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že obsah ve vodě rozpustných nebo vodou ředitelných PEG diakrylátových nebo polyethoxylovaných polyoltriakrylátových monomerů se pohybuje v rozmezí 5 % hmotn. až 25 % hmotn., výhodně v rozmezí 10 % hmotn. až 20 % hmotn. a výhodněji v rozmezí 10 % hmotn. až 15 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti barvy.

12. Hlubotisková barva podle nároků 1 až 11, **vyznačující se tím**, že je fotoiniciátor schopen iniciovat radikálové polymerační reakce prvního pojiva (a) a druhého pojiva (b).

13. Hlubotisková barva podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že uvedený fotoiniciátor se zvolí ze skupiny sestávající ze sloučenin acetofenonového nebo benzofenonového typu.

14. Hlubotisková barva podle nároku 13, **vyznačující se tím**, že uvedený fotoiniciátor má maximální absorpci při vlnové délce mezi 300 nm až 450 nm.

15. Hlubotisková barva podle nároků 1 až 11, **vyznačující se tím**, že se fotosenzibilizátor zvolí z thioxanthonové skupiny sloučenin zahrnující například isopropylthioxanthon (ITX), 1-chlor-2-propoxythioxanthon (CPTX), 2-chlorthioxanthon (CTX) a 2,4-diethylthioxanthon (DETX) a jejich směsi.

16. Hlubotisková barva podle nároků 1 až 15, **vyznačující se tím**, že se přidá UV stabilizátor bránící předčasné polymeraci barvy.

17. Hlubotisková barva podle nároků 1 až 16, **vyznačující se tím**, že pigment je v kompozici obsažen 3 % hmotn. až 15 % hmotn., výhodně 5 % hmotn. až 12 % hmotn. a výhodněji 7 % hmotn. až 10 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti barvy.

18. Hlubotisková barva podle nároků 1 až 17, **vyznačující se tím**, že plnivo je v kompozici obsaženo 20 % hmotn. až 50 % hmotn., výhodně 25 % hmotn. až 40 % hmotn. a výhodněji 25 % hmotn. až 35 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti barvy.

19. Hlubotisková barva podle nároku 18, **vyznačující se tím**, že plnivo se zvolí ze skupiny zahrnující uhličitán vápenatý mající nízkou olejovou absorpci.

20. Způsob výroby hlubotiskové barvy podle nároků 1 až 19, **vyznačující se tím**, že se viskozita kompozice nastaví tak, aby měla při teplotě 40 °C hodnotu 7 Pa·s až 60 Pa·s,

výhodně 12 Pa·s až 40 Pa·s a výhodněji 15 Pa·s a 30 Pa·s; přičemž nastavení viskozity zahrnuje krok, ve kterém se přidají ve vodě rozpustné nebo vodou ředitelné PEG diakrylátové nebo polyethoxylované polyoltriakrylátové monomery.

21. Použití hlubotiskové barvy podle jednoho nebo několika nároků 1 až 19 při hlubotisku, **vyznačující se tím**, že stírací systém zahrnuje vodný stírací roztok obsahující hydroxid sodný v koncentraci mezi 0 % hmotn. až 0,5 % hmotn., výhodně mezi 0,1 % hmotn. až 0,3 % hmotn. a výhodněji mezi 0,1 % hmotn. až 0,2 % hmotn.

22. Způsob aplikace zářením vytvrditelné hlubotiskové barvy podle jednoho nebo několika nároků 1 až 19 při hlubotisku používajícím stírací systém, **vyznačující se tím**, že stírací systém zahrnuje stírací roztok s koncentrací hydroxidu sodného mezi 0 % hmotn. až 0,5 % hmotn., výhodně mezi 0,1 % hmotn. až 0,3 % hmotn. a výhodněji mezi 0,1 % hmotn. až 0,2 % hmotn.; přičemž odpadní barva se ze stíracího roztoku separuje přidáním anorganického kovového halogenidu nebo roztoku sulfátové soli.

23. Způsob vysrážení hlubotiskové barvy podle nároků 1 až 19 dispergované ve stíracím roztoku hlubotiskového lisu, **vyznačující se tím**, že se přidá anorganický kovový halogenid nebo roztok sulfátové soli.

24. Způsob podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že zahrnuje krok, ve kterém se nastaví teplota stíracího

roztoku na hodnotu ležící v rozmezí 20 °C až 50 °C, výhodně v rozmezí 20 °C až 40 °C a výhodněji v rozmezí 25 °C až 35 °C.

25. Způsob hlubotisku na podklad za použití hlubotiskové barvy podle kteréhokoliv z nároků 1 až 19, **vyznačující se tím**, že zahrnuje krok, ve kterém se na uvedený podklad natiskne barva ve formě fólie o tloušťce 20 μm až 60 μm , výhodně 30 μm až 50 μm , a potisk se vytvrdí ozařováním elektromagnetickým zářením nebo svazkem elektronů.

26. Ceniny obsahující potisk vytvořený pomocí hlubotiskové barvy podle nároků 1 až 19 a/nebo způsobem hlubotisku podle nároku 25.

Zastupuje: