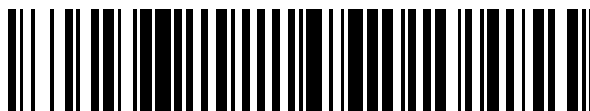


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 839**

51 Int. Cl.:

C09D 11/10 (2006.01)

B41M 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2008** **E 08786138 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2013** **EP 2171007**

54 Título: **Tintas para impresión por huecograbado**

30 Prioridad:

20.07.2007 WO PCT/IB2007/002049

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.05.2013

73 Titular/es:

**SICPA HOLDING SA (100.0%)
AVENUE DE FLORISSANT 41
1008 PRILLY, CH**

72 Inventor/es:

**MAGNIN, PATRICK;
DEGOTT, PIERRE y
CHABRIER, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 402 839 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tintas para impresión por huecograbado

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a tintas para impresión para el procedimiento de impresión por huecograbado, también conocido como procedimiento de impresión con matriz de acero grabada. En particular, se dan a conocer tintas de curado por oxidación que comprenden una combinación de una cera fundible y un componente aglutinante de curado por UV. Estas tintas pueden imprimirse en una prensa de impresión convencional y permiten reducir significativamente o eliminar el repinte no deseado que puede ocurrir después de imprimir y apilar las hojas impresas. El uso de las tintas de la presente invención da como resultado menos hojas impresas contaminadas por repinte, permitiendo apilar pilas mayores del artículo impreso, usar profundidades de grabado mayores, con un diseño de huecograbado más complejo, e imprimir sobre sustratos menos porosos, al tiempo que permite la impresión en una prensa de impresión convencional y ofrece la posibilidad de usar una temperatura de plancha de impresión inferior.

Antecedentes de la invención

15 En el procedimiento de impresión con matriz de acero grabada, denominado a continuación en el presente documento procedimiento de impresión por huecograbado, se suministra tinta a un rodillo rotativo de acero grabado que lleva un patrón o una imagen que va a imprimirse, y calentado hasta una temperatura del orden de 80°C, mediante uno o más rodillos de entintado de plantilla. Después del entintado, se elimina cualquier exceso de tinta en la superficie lisa del rodillo de impresión con un rodillo secador rotativo. La tinta restante en el grabado del rodillo de impresión se transfiere a presión sobre el sustrato que va a imprimirse, que puede ser un material de papel o plástico en forma de lámina, mientras que se limpia el rodillo secador con una disolución limpiadora. También pueden usarse otras técnicas de limpieza, tales como limpieza con papel o limpieza con tejido ("pañó").

25 Una de las características distintivas del procedimiento de impresión por huecograbado es que el grosor de película de la tinta transferida al sustrato puede variarse desde unos pocos micrómetros hasta varias decenas de micrómetros mediante una plancha de impresión de forma correspondiente. Esta capacidad de variar el grosor de película es una característica muy deseable del procedimiento de impresión por huecograbado, y puede usarse para producir efectos de relieve, es decir, para conferir tactilidad al documento impreso, y también para producir variaciones de tono usando una única tinta.

30 El relieve pronunciado de la impresión por huecograbado acentúa el problema del "repinte", que es la transferencia de tinta desde una hoja impresa al lado posterior de la siguiente hoja impresa en una pila, o a la parte posterior de la hoja sin fin en una banda. Los factores que influyen en el "repinte" se determinan por la formulación de tinta para impresión, la profundidad y la uniformidad del grabado, las condiciones de impresión, el sustrato de impresión, el número de hojas apiladas por pila, el tiempo entre la impresión y la manipulación de las pilas y el modo en que se manipulan las pilas de papel impresas después de la impresión.

35 El "repinte" causado por la pegajosidad residual de la tinta impresa, la cual se adhiere a la superficie de sustrato de la parte posterior de la siguiente hoja, se agrava cuando se aplica presión a una pila de hojas impresas apiladas. Dependiendo de su grado, el "repinte" puede dañar irreversiblemente el producto impreso afectado por el mismo. Un método clásico para evitar pérdidas de artículos impresos debido al "repinte" es intercalar hojas de separación entre todas las hojas impresas; sin embargo esto conduce a una ralentización del procedimiento de impresión y también a una impresión más cara.

En la técnica, el problema de la reducción del repinte en tintas de curado por oxidación se ha tratado de diversas maneras:

- i) usando aglutinantes curables por oxidación de alto peso molecular,
- 45 ii) mediante disolventes con un punto de ebullición relativamente bajo que se evaporarán parcialmente sobre la plancha de impresión,
- iii) mediante ceras que forman una capa protectora sobre la película de tinta,
- iv) mediante una alta razón de carga con respecto a aglutinante, lo que reducirá la pegajosidad residual de la tinta, y
- v) mediante catalizadores metálicos eficaces que garantizan un rápido curado de la película de tinta impresa.

El documento WO 03/066759 (y los documentos relacionados JP 2002-38065 y JP 01-289878) da a conocer una matriz de tinta de curado doble que comprende un material curable por UV como componente principal (aproximadamente el 40% en peso) junto con una resina alquídica de curado por oxidación como componente secundario (aproximadamente el 5% en peso), un fotoiniciador y un catalizador de polimerización oxidativo. La composición de tinta dada a conocer no comprende cera fundible.

Esta tinta se somete a curado por UV inmediatamente después de la operación de impresión, tras lo cual se seca instantáneamente, al menos en la superficie, con la consecuencia de que no puede ocurrir el repinte. Un curado posterior en profundidad más lento tiene lugar durante las siguientes horas y días según un mecanismo de oxipolimerización, permitiendo una buena adhesión de la tinta al sustrato, aún en presencia de cargas o pigmentos opacos a los rayos UV.

La tinta según el documento WO 03/066759 requiere prensas de impresión particulares, por ejemplo, equipadas con caucho EPDM, diseñadas para la impresión de tintas de curado por UV; la tinta no puede imprimirse en una prensa de impresión por huecogrado equipada para imprimir tintas convencionales grasas, de curado por oxipolimerización.

El documento WO 01/38445 A1 trata el "repinte" de tintas para impresión por huecogrado sobre sustratos poliméricos. El aglutinante de la tinta para impresión por huecogrado dada a conocer en el mismo incluye una resina de poliéster auto-oxidable que tiene residuos de ácidos grasos y una dispersión en cera que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a la temperatura máxima alcanzada durante el procedimiento de impresión. La tinta para impresión dada a conocer incluye además disolventes y pigmentos, y puede curarse bajo radiación UV. Esta tinta para impresión no contiene acrilatos en absoluto.

La mayoría de las tintas para impresión por huecogrado usadas en la actualidad aún son tintas grasas basadas en resinas alquídicas que se curan según un mecanismo de secado puramente por oxidación. Tradicionalmente contienen disolventes a base de hidrocarburos. En consecuencia, las máquinas de impresión en la mayoría de las imprentas están equipadas con sistemas de entintado, mantos de impresión y rodillos secadores que están diseñados específicamente para resistir la química basada en resinas alquídicas y disolventes a base de hidrocarburos de estas tintas para impresión por huecogrado tradicionales, pero que, a su vez, no resisten la química más polar de las tintas de curado por UV.

Sin embargo, las resinas alquídicas de secado por oxidación, en comparación con las tintas de curado por UV, tienen las desventajas de un secado inherentemente lento, lo que da como resultado una tasa de producción menor; la necesidad de usar disolventes orgánicos perjudiciales para el medio ambiente (VOC = compuestos orgánicos volátiles); y la intrínseca propensión a producir "repinte" como consecuencia de su secado lento. En cambio, su ventaja principal es un buen curado en profundidad mediante el mecanismo de secado por oxidación, dando como resultado buenas resistencias física y química en el producto impreso y secado. Adicionalmente, el equipo de impresión adaptado para imprimirlas ya está disponible en cualquier imprenta.

Por otro lado, las tintas para impresión por huecogrado de curado por UV tienen la ventaja de un secado en superficie rápido o casi inmediato, lo que elimina los tiempos de espera y permite una alta tasa de producción. Puede evitarse la presencia de compuestos orgánicos volátiles en la formulación de tinta, y el repinte no ocurre debido al secado instantáneo.

En cambio, las desventajas de las tintas de curado por UV son que su curado en profundidad sigue siendo un desafío, en particular en el caso de una alta carga de pigmento en la tinta y/o la presencia de pigmentos que son opacos o que tienen una alta absorbancia en el espectro UV. Además, las tintas para impresión por huecogrado curables por UV son significativamente más caras que las tintas a base de resina alquídica tradicionales, y lo que es aún más importante, el equipo de impresión necesita un cambio principal de todos los componentes que entran en contacto con la tinta para impresión curable por UV, en particular, los rodillos fabricados de caucho u otros materiales poliméricos, que deben rediseñarse para resistir la química diferente de las tintas de curado por UV.

La composición química de las tintas para impresión por huecogrado de curado por UV es de manera destacable completamente diferente de la de tintas para impresión por huecogrado basadas en resinas alquídicas/disolventes a base de hidrocarburos. Cuando las tintas para impresión por huecogrado curables por UV entran en contacto con los componentes de caucho específicos para resinas alquídicas/disolventes a base de hidrocarburos del sistema de entintado, los mantos de impresión y los rodillos secadores de la máquina de impresión, pueden provocar la dilatación o la contracción del caucho, lo que a su vez altera la geometría de los rodillos y los mantos. Esto da como resultado una baja calidad de impresión así como una vida útil de rodillos reducida, aumentando en conjunto el coste de impresión y mantenimiento.

En la práctica, para permitir la impresión de tintas para impresión por huecogrado de curado por UV, los rodillos de la máquina de impresión deben fabricarse de un material especial o protegerse mediante un compuesto

altamente resistente, tal como una caucho de EPDM (caucho de monómeros de etileno-propileno-dieno) no polar. Por consiguiente, surge un coste adicional para el impresor si cambia de para huecogrado basadas en resinas alquídicas tradicionales a tintas para huecogrado curables por energía, que se provoca por un lado por la propia tinta para impresión por huecogrado curable por energía (curable por UV) más cara, y por otro lado por la cara actualización del equipo de impresión para que sea conforme para tintas de curado por UV. Surge otra desventaja cuando el impresor necesita imprimir con ambas tecnologías, porque cada vez que cambia el tipo de tinta para impresión (curable por UV o curable por oxidación, respectivamente), deben cambiarse en consecuencia todas las piezas correspondientes de la máquina de impresión en una operación que requiere mucho tiempo.

Por tanto sería altamente deseable disponer de una tinta que combinara las propiedades de repinte favorables de las tintas para huecogrado por UV con el buen curado en profundidad de las tintas para huecogrado alquídicas, lo que daría como resultado altas resistencias física y química de la tinta impresa en el documento, y que fuera compatible con (es decir, que pudiera imprimirse sin cambios en) el equipo de impresión por huecogrado existente disponible en las instalaciones del impresor.

El objeto de la presente invención es proporcionar una tinta para impresión por huecogrado que tenga valores de curado en profundidad y resistencia al repinte muy buenos, y que pueda imprimirse en el equipo de impresión por huecogrado convencional diseñado para tintas de curado por oxidación.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una composición de tinta para impresión por huecogrado que después de un ciclo térmico desde 25°C hasta 80°C, hasta 25°C, y después de una irradiación con una dosis curado de luz UV, muestra un incremento en su módulo dinámico complejo de al menos el 50%, preferiblemente de al menos el 100%.

El ciclo térmico usado en la presente invención corresponde a la variación de temperatura típica de la tinta durante el procedimiento de impresión por huecogrado convencional. Tradicionalmente, la temperatura de la plancha de huecogrado durante la operación de impresión se selecciona para que sea de aproximadamente 80°C, y las tintas se formulan en consecuencia en cuanto al intervalo de temperatura de fusión de sus componentes de cera fundible. Las tintas de la presente invención, que tienen un mecanismo particular para incrementar la viscosidad después de la impresión, permiten más libertad para seleccionar la temperatura de la plancha de impresión. En particular, pueden formularse tintas que contienen componentes sensibles a la temperatura para poder imprimirse a una temperatura inferior, tal como 60°C o incluso 50°C, mientras que todavía obtienen una buena resistencia al repinte de las hojas recién impresas.

Según la presente invención, una dosis de curado de luz UV significa una dosis que secará-curará una tinta de curado por UV correspondiente.

Un incremento en el módulo dinámico complejo significa que la tinta impresa se gelifica después de la irradiación UV, y en consecuencia pierde gran parte de su pegajosidad inicial. El módulo dinámico es una medida del comportamiento reológico de la tinta; un incremento del 50% de este módulo es altamente significativo con respecto a la resistencia al repinte.

La tinta según la presente invención tiene, como componente principal, un material de curado por oxidación seleccionado del grupo que consiste en las resinas alquídicas y las resinas alquídicas modificadas de origen sintético o natural, en una cantidad de entre el 20 y el 50% en peso de la tinta para impresión total, lo que le proporciona buenas propiedades de secado en profundidad, y como componente auxiliar, una combinación de cera fundible que tiene un punto de fusión o intervalo de fusión de entre 50 y 120°C en una cantidad de hasta el 10% en peso, preferiblemente entre el 2 y el 5% en peso, y un acrilato de curado por UV en una cantidad de entre el 2 y el 15% en peso.

Se descubrió que dicha combinación de cera fundible y el componente de curado por UV permitía estabilizar en superficie la tinta impresa por medio de una irradiación UV breve después de la operación de impresión, con el objeto de evitar el repinte, mientras que todavía podía imprimirse en equipo de impresión convencional a una velocidad de impresión completa, pero permitiendo un apilamiento mayor de los artículos impresos. Se mantienen el buen curado en profundidad y las resistencias física y química de las tintas para huecogrado de curado por oxidación tradicionales.

La tinta de la invención tiene propiedades químicas que son cercanas a las de las tintas para huecogrado tradicionales, y por este motivo puede imprimirse en una prensa de impresión por huecogrado convencional, sin necesidad de cambiar las piezas de caucho de la máquina de impresión que entran en contacto con la tinta para impresión. El único requisito para el impresor es la presencia adicional de una unidad de irradiación UV en una prensa de impresión por huecogrado por lo demás convencional.

La tinta para impresión por huecogrado de la presente invención principalmente es una tinta para huecogrado de curado por oxidación, que además de cera, comprende un acrilato curable por UV, en una cantidad del 2 al 15% en peso, más preferiblemente del 4 al 8% en peso de la composición de tinta para impresión total. Mediante una exposición UV inmediatamente posterior a la operación de impresión, se estabiliza la superficie de tinta impresa, para permitir acumular (apilar) las hojas impresas sin producir "repinte" incluso en condiciones particularmente desfavorables. Por lo tanto, pueden contemplarse pilas significativamente mayores de artículos impresos.

Sin embargo, la tinta de la presente invención no está seca después de la irradiación UV breve posterior a la operación de impresión. Esto se evidencia por el hecho de que, bajo una presión fuerte, la tinta de la presente invención impresa y sometida a irradiación UV se transfiere no obstante a una segunda hoja de sustrato, mientras que una tinta impresa y curable por UV, sometida a irradiación UV, no lo hace. El curado en superficie y en profundidad de la tinta de la presente invención tiene lugar durante las horas o los días que siguen a la operación de impresión, por medio de un procedimiento de oxipolimerización bajo la influencia de oxígeno del aire, como se conoce para tintas para huecogrado tradicionales.

La formulación de las tintas de curado por oxidación la conocen los expertos en la técnica. Tales tintas comprenden un material curable por oxidación y un catalizador de oxipolimerización (secante). Los materiales curables por oxidación, útiles como componente curable por oxidación, pueden ser de origen natural o sintético. Los materiales de curado por oxidación típicos de origen natural son oligómeros o polímeros basados en aceites vegetales, tales como aceite de linaza, aceite de tung, aceite de resina, así como otros aceites de secado conocidos por el experto en la técnica. Los materiales de curado por oxidación típicos de origen sintético son resinas alquídicas, tales como las que pueden obtenerse, como conocen los expertos en la técnica, por ejemplo, mediante condensación conjunta (esterificación) a de 180°C a 240°C de

i) uno o más ácidos policarboxílicos, tales como ácidos orto, iso o tereftálicos, ácido orto-tetrahidroftálico, ácido fumárico, ácido maleico, o un anhídrido correspondiente de los mismos;

ii) uno o más alcoholes polihidroxilados, tales como glicol, trimetiletolano, pentaeritritol, sorbitol, etc.; y

iii) uno o más ácidos grasos insaturados, tales como ácidos grasos de aceite de linaza, aceite de tung o aceite de resina.

Los componentes curables por oxidación seleccionados del grupo que consiste en las resinas alquídicas y las resinas alquídicas modificadas de origen sintético o natural están presentes en la tinta según la invención en una cantidad de entre el 20 y el 50% en peso, lo más preferiblemente del 30 al 45% en peso de la tinta para impresión total. El material curable por UV, útil como componente curable por UV, se selecciona del grupo de monómeros, oligómeros o polímeros de acrilato, tales como amino-acrilatos, epoxi-acrilatos, poliéster-acrilatos, uretano-acrilatos, acrilatos oligoméricos auto-fotoiniciadores, acrilatos dendríticos, así como mezclas de los mismos. Componentes curables por UV preferidos son oligómeros y polímeros de acrilato.

La tinta para impresión por huecogrado de la presente invención comprende además al menos un agente secante, es decir, un catalizador de oxipolimerización, que puede ser la sal de un ácido graso de cadena larga con un catión metálico polivalente, tal como cobalto (2+), vanadio (2+), manganeso (2+) o cerio (3+). Las sales de este tipo son solubles en aceite, y por tanto compatibles con tintas basadas en resinas alquídicas grasas. La tinta puede comprender además jabones de calcio y/o circonio y/o cerio como agente co-secante para mejorar adicionalmente el curado en profundidad. El agente secante está presente habitualmente en cantidades de hasta el 5% en peso, preferiblemente del 1 al 3% en peso de la composición de tinta para impresión total.

La tinta para impresión por huecogrado de la presente invención comprende además al menos un fotoiniciador para iniciar la reacción de polimerización de los componentes curables por UV. El fotoiniciador está presente habitualmente en cantidades de hasta el 5% en peso, preferiblemente del 1 al 3% en peso de la composición de tinta para impresión total. El experto en la técnica conoce fotoiniciadores adecuados y son, por ejemplo, del tipo acetofenona, del tipo benzofenona, del tipo α -aminocetona, o, preferiblemente, del tipo óxido de fosfina. Un fotoiniciador adecuado es Irgacure 819 de Ciba.

La composición de tinta para impresión por huecogrado puede comprender además fotoiniciadores-estabilizadores (estabilizadores UV) en una cantidad de hasta el 3%, preferiblemente del 0,5 al 3%, más preferiblemente del 1,5% en peso de la tinta para impresión total.

Los inventores descubrieron además que la presencia simultánea de, por un lado, cera fundible, que se sabe que reduce el "repinte" en tintas para impresión por huecogrado tradicionales, y por otro lado, acrilatos curables por UV, daba como resultado un efecto sinérgico en la prevención del "repinte" de las tintas para huecogrado impresas de la presente invención, en un grado drástico e inesperado, si se sometían las tintas a irradiación UV inmediatamente después de la operación de impresión.

Por consiguiente, la tinta para impresión por huecogrado de la presente invención comprende además al menos una cera fundible, tal como un material basado en cera montana, por ejemplo, cera montana refinada, ácido, amida o éster montánicos, cera montana modificada o saponificada, o cera de carnauba, u otra cera de éster de cadena larga sintética similar, o mezclas de las mismas. La cera o ceras fundibles están comprendidas en la tinta para impresión por huecogrado de la presente invención en cantidades de hasta el 10% en peso, preferiblemente de entre el 1 y el 10%, más preferiblemente de entre el 1 y el 5%, y aún más preferiblemente de entre el 2 y el 5% en peso de la tinta para impresión total.

Dentro del contexto de la presente invención, cera fundible se refiere a una cera o una mezcla de ceras que tiene un punto de fusión o un intervalo de fusión del producto puro en el intervalo de entre 50-120°C, preferiblemente de entre 55-100°C, más preferiblemente de entre 60-85°C. En la composición de tinta para impresión, los puntos de fusión o intervalos de fusión correspondientes de la cera se reducen debido a la presencia de otros compuestos.

La composición de tinta para impresión por huecogrado puede comprender además otros componentes tales como pigmentos para proporcionar el color de la tinta, cargas, emulsionantes, disolventes, por ejemplo, para ajustar la viscosidad, así como aditivos y/o marcadores especiales para propósitos de seguridad o forenses.

Descripción detallada de la invención

La composición de tinta para impresión por huecogrado de la presente invención comprende al menos un componente principal curable por oxidación seleccionado del grupo que consiste en las resinas alquídicas y las resinas alquídicas modificadas de origen sintético o natural en una cantidad de entre el 20 y el 50% en peso de la composición de tinta total, al menos un acrilato curable por UV en una cantidad de entre el 2 y el 15% en peso de la composición de tinta total, al menos un secante por oxipolimerización, al menos un fotoiniciador, y al menos una cera fundible que tiene un punto de fusión o intervalo de fusión de entre 50 y 120°C en una cantidad de entre el 1 y el 10% en peso de la composición de tinta total. Opcionalmente, pueden estar presentes pigmentos, cargas, aditivos y disolventes, así como un agente estabilizador para la parte de curado por UV.

El componente curable por oxidación se selecciona del grupo que consiste en las resinas alquídicas y las resinas alquídicas modificadas de origen sintético o natural, en particular, resinas alquídicas modificadas con fenol, epóxido, uretano, silicona, acrílico y vinilo, resinas alquídicas ácidas neutralizadas y aceites vegetales secantes. Resinas alquídicas de curado por oxidación típicas de origen sintético son las resinas alquídicas obtenidas mediante esterificación de una mezcla de uno o más ácidos carboxílicos polihidroxilados o derivados de ácido, tales como anhídridos y/o sus equivalentes hidrogenados, y uno o más ácidos grasos insaturados de origen natural, con uno o más polioles, tales como etilenglicol, glicerol, pentaeritritol, etc. Se dan a conocer ejemplos de tales resinas alquídicas en el documento EP 0 340 163 B1, cuyo contenido respectivo se incorpora en el presente documento como referencia, en particular, los ejemplos II y III.

El componente curable por oxidación está presente en cantidades del 20 al 50% en peso, preferiblemente del 25 al 40% en peso, y lo más preferiblemente en una cantidad del 30 al 35% en peso de la tinta para impresión total.

El agente secante (secante), es decir, el catalizador de oxipolimerización, se añade para promover el curado en profundidad de la resina alquídica bajo la influencia de oxígeno del aire. Dicho secante se basa normalmente en sales de metales de transición que son solubles en el medio de tinta para impresión basada en aceite. Los iones de los elementos químicos con los números 23 a 29, así como los de otros elementos químicos determinados, son potencialmente útiles en secantes. Se prefiere particularmente una combinación de carboxilatos de cobalto y manganeso, o de carboxilatos de cobalto, manganeso y circonio, en la que el carboxilato es un anión de ácido carboxílico de cadena larga. Un secante particularmente preferido comprende octoato de cobalto (II), octoato de manganeso (II) y octoato de circonio (IV) en un disolvente a base de hidrocarburos. Se han dado a conocer otros secantes adecuados en la solicitud de patente en tramitación junto con la presente EP07112020.8, del mismo solicitante. El secante está presente en cantidades de hasta el 5%, preferiblemente del 0,5 al 5% en peso, y más preferiblemente del 1 al 3% en peso de la tinta para impresión total.

El componente curable por UV es un acrilato, un monómero, o preferiblemente un oligómero o un polímero. Dicho acrilato puede seleccionarse del grupo que consiste en los amino-acrilatos, los epoxi-acrilatos, los poliéster-acrilatos, los uretano-acrilatos, los acrilatos oligoméricos auto-fotoiniciadores, los acrilatos dendriméricos, y mezclas de los mismos. En la tabla 1 se proporcionan ejemplos de componentes de curado por UV adecuados.

TABLA 1

Tipo de resina	Nombre comercial	Proveedor
monómeros de acrilato	TMPTA, HDDA, NPGDA, PETA y muchos otros productos de diferentes proveedores	Cytec y muchos otros proveedores
amino-acrilatos	Genomer 5275	Rahn
	Uvecryl P115	UCB
epoxi-acrilatos	Craynor 132	Sartomer
	Laromer LR 8765	BASF
poliéster-acrilatos	Ebecryl 450	Cytec
uretano-acrilatos	Photomer 6618	Cognis
	Actilane 245	Akzo
	Ebecryl 2003	Cytec
	Ebecryl 220	Cytec
acrilatos dendríticos	BDE-1029	IGM Resins
	BDE 1025	IGM Resins
acrilatos oligoméricos auto-fotoiniciadores	Drewrad 1122	Ashland
oligómero de acrilato	Ebecryl 600	Cytec

El componente curable por UV está presente en una cantidad del 2 al 15% en peso, más preferiblemente del 4 al 8% en peso, lo más preferiblemente del 5 al 7% en peso de la tinta para impresión total.

- 5 La tinta para impresión por huecograbado de la presente invención comprende además al menos un fotoiniciador. Dicho fotoiniciador está presente normalmente en cantidades de hasta el 5% en peso, preferiblemente del 0,5 al 5% en peso, más preferiblemente en cantidades del 1 al 3% en peso, y lo más preferiblemente del 1 al 2% en peso de la tinta para impresión total.

- 10 Pueden elegirse fotoiniciadores apropiados del grupo que consiste en las α -aminocetonas (por ejemplo, Irgacure 369, Irgacure 907), las α -hidroxicetonas (por ejemplo, Irgacure 2959), los óxidos de fosfina (por ejemplo, Irgacure 819), las tioxantonas (por ejemplo, ITX), las tioxantonas oligoméricas (por ejemplo, Genopol TX-1), los aminobenzoatos oligoméricos (Genopol AB-1), las benzofenonas oligoméricas (por ejemplo, Genopol BP-1). Estos tipos de fotoiniciadores los conoce el experto en la técnica; generan radicales libres tras irradiación UV, iniciando una reacción de polimerización por radicales del componente curable por UV, tal como el acrilato.

- 15 Las ceras fundibles adecuadas para llevar a cabo la presente invención pueden seleccionarse del grupo de cera montana refinada, ácido, amida o éster montánicos, cera montana modificada o saponificada, cera de carnauba, cera de éster de cadena larga, y mezclas de éstas. En la tabla 2 se proporcionan ejemplos de ceras adecuadas. El punto de fusión o intervalo de fusión de la cera fundible adecuado para llevar a cabo la invención es de entre 50 y 120°C, preferiblemente de entre 55 y 100°C, más preferiblemente de entre 60 y 85°C.

TABLA 2

Tipo de cera	Nombre comercial	Punto de fusión*
Cera montana refinada	Licowax U	~86°C
Ácidos montánicos	Licowax S	~82°C
	Licowax SW	~83°C
	Licowax LP	~83°C
	Licowax UL	~83°C
	Licowax NC	~84°C
Ácidos montánicos esterificados	Licowax E	~82°C
	Licowax F	~79°C
	Licowax KP	~87°C
	Licowax KPS	~82°C
Ácidos montánicos esterificados, parcialmente saponificados	Licowax O	~100°C
	Licowax OP	~100°C
	Licowax OM	~89°C
A base de cera montana	Printwax MM8015	~95°C
Cera montana/de carnauba	Printwax MX6815	~90°C

*Los puntos de fusión indicados son los proporcionados por los proveedores para la cera pura.

Licowax se suministra por CLARIANT

Printwax se suministra por DEUREX GmbH, Töglitz

5 La composición de tinta para impresión de la presente invención puede comprender además otros tipos de ceras, tales como parafina, polipropileno, polietilenamida o ceras PFT, y similares, sin alterar el efecto sinérgico sobre el repinte mostrado por la presencia simultánea de cera fundible y acrilato con irradiación UV inmediatamente después de la impresión. Pueden usarse para ajustar otras propiedades de la tinta para impresión por huecogrado, tales como la resistencia al rozamiento o el comportamiento reológico, como conoce el experto en la técnica.

10 Según un aspecto adicional de la invención, la tinta también puede comprender un fotoiniciador-estabilizador (estabilizador UV). El experto en la técnica conoce tales fotoiniciador-estabilizadores. Estabilizadores útiles son, por ejemplo, Florstab UV-1, suministrado por Kromachem, y Genorad 16, suministrado por Rahn.

Dicho fotoiniciador-estabilizador está comprendido en la tinta en una cantidad de hasta el 3%, preferiblemente del 0,5 al 3%, más preferiblemente en una cantidad del 1 al 2 %, lo más preferiblemente en una cantidad del 1,5% en peso de la tinta para impresión total.

15 La presencia del estabilizador UV sirve para evitar una polimerización prematura durante la preparación o durante la manipulación de la tinta antes de su uso en la prensa de impresión, así como antes de la etapa de curado por radiación. Además, el estabilizador UV proporciona una vida de almacenamiento más larga a la tinta para impresión.

La tinta para huecogrado de la presente invención puede comprender además pigmentos y cargas, así como disolventes minerales. El contenido en pigmento de la composición de tinta para impresión por huecogrado está

generalmente en el intervalo del 3 al 30%, más habitualmente en el intervalo del 5 al 15% en peso de la tinta para impresión total. El experto en la técnica conoce pigmentos adecuados para su uso en tintas para huecograbado.

Según un aspecto adicional de la invención, el contenido en carga de la composición de tinta para impresión puede estar en el intervalo del 5 al 50% en peso de la tinta para impresión total. La carga puede ser, por ejemplo, de origen natural, tal como tiza, arcilla china, mica exfoliada o talco, o prepararse sintéticamente, tal como carbonatos de calcio precipitados, sulfato de bario, bentonita, Aerosil, dióxido de titanio, o también mezclas de algunos de los anteriores.

Los disolventes minerales adecuados para realizar la presente invención son disolventes a base de hidrocarburos orgánicos lineales o ramificados con longitudes de cadena de C_{10} a C_{15} , y que tienen un punto de ebullición de entre 180 y 290°C, tales como PKW 1/3, PKW 4/7 AF, PKWF 6/9 neu o PKW 6/9 AF (por ejemplo, de Halterman), así como ésteres de ácidos grasos. Pueden añadirse disolventes oxigenados o polares, tales como éteres de glicol, como co-disolventes.

La viscosidad de la tinta se ajusta con un disolvente mineral y aditivos, por ejemplo, Aerosil, hasta de 1 a 40 Pa·s, preferiblemente de aproximadamente 3 a 25 Pa·s, más preferiblemente de aproximadamente 6 a 15 Pa·s, medida en una geometría de cono-plancha a 1000 s^{-1} y 40°C.

La tinta para impresión por huecograbado de la presente invención se prepara preferiblemente según el siguiente procedimiento, que las etapas de:

a) triturar juntos, preferiblemente en un molino de tres cilindros, al menos un componente curable por oxipolimerización, seleccionado del grupo que consiste en las resinas alquídicas y las resinas alquídicas modificadas de origen sintético o natural, al menos un acrilato curable por UV, al menos una cera fundible que tiene un punto de fusión o intervalo de fusión de entre 50 y 120°C, y cargas y disolventes opcionales, para obtener una dispersión homogénea;

b) triturar juntos, preferiblemente en un molino de tres cilindros, al menos un componente curable por oxipolimerización, seleccionado del grupo que consiste en las resinas alquídicas y las resinas alquídicas modificadas de origen sintético o natural, al menos un pigmento, y cargas y disolventes opcionales, para obtener una dispersión homogénea;

c) mezclar y triturar juntas la dispersión de la etapa a), la dispersión de la etapa b), un secante por oxidación (agente secante), un fotoiniciador y un fotoiniciador-estabilizador opcional, para obtener la tinta para impresión de la invención, en el que el material principal curable por oxidación está presente en una cantidad de entre el 20 y el 50% en peso de la tinta para impresión total, y el material curable por UV está presente en una cantidad de entre el 2 y el 15% en peso de la tinta para impresión total, y la cera fundible está presente en una cantidad de hasta el 10% en peso de la tinta para impresión total.

En la etapa a) puede usarse una primera resina alquídica curable por oxipolimerización, y en la etapa b) una segunda resina alquídica curable por oxipolimerización diferente, con el fin de garantizar la mejor compatibilidad con el acrilato curable por UV y con el pigmento, respectivamente.

Debe tenerse cuidado durante el mezclado de los componentes de la tinta para impresión de que la temperatura no supere 50°C, porque el componente de acrilato curable por UV puede experimentar una reacción de polimerización prematura, haciendo la tinta inútil para su aplicación adicional. Por esta razón, el mezclado de los componentes de la tinta se lleva a cabo preferiblemente en un sistema de molino abierto de tres cilindros, en vez de en un equipo de mezclado de molino de bolas.

Tal como apreciará el experto en la técnica, la producción de la tinta según la presente invención no está restringida al procedimiento indicado; sin embargo, el uso del procedimiento indicado evita cualquier calentamiento descontrolado de la tinta para impresión y por tanto ofrece ciertas garantías contra la polimerización prematura y descontrolada de los componentes acrílicos durante la etapa de fabricación de tinta.

Los inventores han descubierto que hay una correlación inherente entre el "repinte" mostrado por una tinta para impresión por huecograbado y sus propiedades estructurales internas, también denominado algunas veces fuerza de cohesión o fuerza cohesiva, que puede considerarse como la fuerza necesaria para alterar una capa de recubrimiento aplicada (ruptura de la película).

El módulo dinámico complejo G^* es una medida de dicha fuerza cohesiva de la tinta, y se define como

$$G^* = G' + iG''$$

donde G' es el módulo elástico (también denominado módulo de almacenamiento), y G'' es el módulo plástico o viscoso (también denominado módulo de pérdida).

Los inventores descubrieron sorprendentemente que la presencia simultánea de cera fundible y una cantidad moderada de oligómero de acrilato curable por UV incrementaba significativamente G^* después del ciclo térmico, seguido por exposición de la tinta a luz UV. En otras palabras, la cohesión interna de la tinta aumentaba, lo que resultó que reducía enormemente la tendencia al "repinte" de la tinta.

Debido a la presencia simultánea de la cera fundible y el componente curable por UV, después de la irradiación con luz UV de la tinta para huecogrado impresa de la presente invención tras la operación de impresión, que supone un ciclado térmico de la tinta, ya no se observa "repinte", como es el caso para tintas de curado por UV sometidas a irradiación UV. Sin embargo, al contrario que las tintas de curado por UV, la tinta de la presente invención no está "seca" después de la irradiación UV, y solamente se seca por oxipolimerización durante las siguientes horas y días. La presente tinta sigue siendo, con respecto a sus partes principales, una tinta para huecogrado de curado por oxidación que presenta un buen secado en profundidad y resistencias mecánica y química a largo plazo, que puede imprimirse usando un equipo de impresión convencional con partes de caucho diseñadas para imprimir tintas basadas en resina alquídica grasas, con la condición de que haya una unidad de irradiación UV presente en la prensa de impresión.

En este caso, la radiación UV puede generarse con lámparas UV de mercurio convencionales, lámparas UV con bombillas sin electrones, lámparas UV pulsadas, diodos emisores de luz UV (LED UV), y similares, que pueden emitir radiación UV-A, UV-B y/o UV-C.

Un método de impresión por huecogrado usando una tinta para impresión por huecogrado según la presente invención comprende por tanto las etapas de: a) imprimir por huecogrado la tinta sobre un sustrato, mediante lo cual se somete la temperatura de la tinta a un ciclo desde temperatura ambiente hasta la temperatura de la plancha de impresión y de vuelta hasta temperatura ambiente; b) someter el documento impreso a radiación UV después de la operación de impresión; y c) almacenar el documento impreso durante varios días para permitir el curado por oxidación de la tinta impresa.

Según la presente invención, se pretende que la temperatura ambiente sea de 25°C. La temperatura de la plancha de impresión es normalmente de 80°C, como se describió anteriormente, pero con tintas específicas puede ser de tan sólo 50°C.

Las características de la tinta para huecogrado dada a conocer dan como resultado una ventaja clara para el impresor, que puede usar su prensa de huecogrado convencional con mayor eficacia y versatilidad. Estas mejoras se alcanzan mediante el efecto sinérgico sobre la tendencia al "repinte" de la tinta impresa de cantidades tanto de cera fundible como de acrilatos curables por UV.

Ahora se describirá la presente invención con mayor detalle con referencia a ejemplos y dibujos no limitativos.

La figura 1 muestra un gráfico del módulo dinámico complejo (G^* , Pa) determinado experimentalmente, medido antes y después del ciclo térmico (25°C-80°C-25°C) de la tinta, frente al valor de resistencia al repinte determinado experimentalmente (determinado según el método facilitado a continuación en una escala empírica que va desde 1 (malo) hasta 6 (excelente)) para cuatro tintas para huecogrado diferentes de la técnica anterior, cada una sin y con un componente de cera fundible.

Las figuras 2a-c ilustran el efecto sinérgico de la presencia simultánea de cera fundible y acrilato curable por UV en una tinta para huecogrado para prevenir el repinte después de la impresión para el siguiente ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 3. En detalle:

La figura 2a muestra un gráfico del valor de repinte determinado experimentalmente frente al módulo dinámico complejo $G^* = G' + iG''$ [Pa, como valor absoluto]

La figura 2b muestra un gráfico del valor de repinte frente al componente elástico G' (parte real de G^* ; también denominado módulo de almacenamiento)

La figura 2c muestra un gráfico del valor de repinte frente al componente plástico o viscoso G'' (parte imaginaria de G^* , también denominado módulo de pérdida).

La figura 3 muestra la imagen de prueba impresa por huecogrado usada para evaluar las propiedades de repinte y secado de las tintas (mostradas en las figuras 4a-d).

Las figuras 4a-d ilustran el efecto cooperativo de un componente curable por UV y una cera fundible sobre las

propiedades de repinte de las tintas, como se muestra a modo de ejemplo en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 1: tinta de la presente invención (“Modificada 30”)

5 Se preparó una tinta para huecogrado según la presente invención tal como se indica a continuación (las cantidades se indican como % en peso con respecto a la composición de tinta final):

Se preparó una primera parte de la tinta combinando los siguientes componentes y triturándolos en un molino de tres cilindros convencional (Bühler SDY-200), tal como se conoce en la técnica, con el fin de formar una dispersión homogénea:

Parte I	
Componente	Cantidad (% en peso)
Resina alquídica ácida neutralizada (preparada tal como se da a conocer en el documento EP 0 340 163 B1, págs. 9, I. 45-51)	11
Oligómero acrilado (Ebecryl 600, de Cytec)	7
Tensioactivo (dodecylbencenosulfonato de sodio)	3
Disolvente mineral (PKWF 6/9 neu, de Haltermann)	4
Talco	2
Cera de polietileno (Ceridust 9615A, de Clariant)	2
Cera fundible (cera de carnauba)	5
Carga mineral (Sturcal L, de Specialty Minerals)	24,5
Total	58,5

10 Se preparó una segunda parte de la tinta combinando los siguientes componentes y triturándolos en un molino de tres cilindros, con el fin de formar una dispersión homogénea:

Parte II	
Componente	Cantidad (% en peso)
Resina alquídica modificada (Urotuföl SB650 MO 60, de Reichhold Chemie, o la resina alquídica de la parte I)	12,5
Barniz basado en colofonia fenólica modificada (disolución de Sylvaprint MP6364 de Arizona (45%) en PKWF 4/7 (15%) y aceite de semilla de lino (40%))	5,5
Disolvente mineral (PKWF 6/9 neu, de Haltermann)	1
Pigmento azul PB 15:3 (azul Irgalite GLO, de CIBA)	7
Carga mineral (Sturcal L, de Specialty Minerals)	9,5
Total	35,5

Se preparó la tinta final combinando las partes I y II anteriores en un molino de tres cilindros con los siguientes componentes adicionales:

Tinta final	
Componente	Cantidad (% en peso)
Parte I	58,5
Parte II	35,5
Fotoiniciador (Irgacure 819, de Ciba)	2
Estabilizador UV (Florstab 1, de Floridienne)	1,5
Secante metálico (combinación de cobalto Octa-Soligen (12 partes) y Manganeso Octa-Soligen (8 partes), de Borchers)	2,5
Total	100

La viscosidad de la tinta final se ajustó con disolvente mineral y aditivos, por ejemplo, Aerosil, a aproximadamente de 1 a 40 Pa·s, preferiblemente a aproximadamente de 3 a 25 Pa·s, más preferiblemente a aproximadamente de 6 a 15 Pa·s, medida en una geometría de cono-plancha a 1000 s⁻¹ y 40°C.

Ejemplo comparativo 1: ("Modificada 30 sin cera")

Se preparó la tinta tal como se describe anteriormente en el ejemplo 1, excepto porque en la parte I no se añadió cera fundible. En su lugar, se incrementó la cantidad de carga mineral (Sturcal L, de Specialty Minerals) hasta el 29,5% en peso (basándose en la composición de la tinta final) para compensar la ausencia de cera fundible.

Ejemplo comparativo 2: ("Referencia")

Se preparó la tinta tal como se describe en el ejemplo 1, excepto porque no estuvo presente resina curable por UV.

Se preparó una primera parte de la tinta combinando los siguientes componentes y triturándolos en un molino de tres cilindros, con el fin de formar una dispersión homogénea (las cantidades se indican como % en peso con respecto a la composición de tinta final):

Parte I	
Componente	Cantidad (% en peso)
Resina alquídica ácida neutralizada (preparada tal como se describe en el documento EP 0 340 163 B1, págs. 9, I. 45-51)	18
Oligómero acrilado (Ebecryl 600, de Cytec)	-
Tensioactivo (dodecibencenosulfonato de sodio)	3
Disolvente mineral (PKWF 6/9 neu, de Haltermann)	4
Talco	2
Cera de polietileno (Ceridust 9615A, de Clariant)	2
Cera fundible (cera de carnauba)	5

(continuación)

Parte I	
Componente	Cantidad (% en peso)
Carga mineral (Sturcal L, de Specialty Minerals)	24,5
Total	58,5

- 5 Se preparó una segunda parte de la tinta combinando los siguientes componentes y triturándolos en un molino de tres cilindros, con el fin de formar una dispersión homogénea (se incrementó la cantidad de la resina alquídica y la carga en la parte II para compensar la ausencia del fotoiniciador UV y estabilizador UV en la tinta final):

Parte II	
Componente	Cantidad (% en peso)
Resina alquídica modificada (Urotuföl SB650 MO 60, de Reichhold Chemie, o la resina alquídica de la parte I)	14
Barniz basado en colofonia fenólica modificada (disolución de Sylvaprint MP6364 de Arizona (45%) en PKWF 4/7 (15%) y aceite de semilla de lino (40%))	5,5
Disolvente mineral (PKWF 6/9 neu, de Haltermann)	1
Pigmento azul PB 15:3 (azul Irgalite GLO, de CIBA)	7
Carga mineral (Sturcal L, de Specialty Minerals)	11,5
Total	39

Se preparó la tinta final combinando en un molino de tres cilindros las partes I y II anteriores con los siguientes componentes adicionales:

Tinta final	
Componente	Cantidad (% en peso)
Parte I	58,5
Parte II	39
Fotoiniciador (Irgacure 819, de Ciba)	-
Estabilizador UV (Florstab 1, de Floridienne)	-
Secante metálico (combinación de cobalto Octa-Soligen (12 partes) y manganeso Octa-Soligen (8 partes), de Borchers)	2,5
Total	100

La viscosidad de la tinta final se ajustó con disolvente mineral y aditivos, por ejemplo, Aerosil, a aproximadamente de 1 a 40 Pa·s, preferiblemente a aproximadamente de 3 a 25 Pa·s, más preferiblemente a aproximadamente de 6 a 15

Pa-s, medida con una geometría de cono-plancha a 1000 s^{-1} y 40°C .

Ejemplo comparativo 3: ("Referencia sin cera")

Se preparó la tinta tal como se describe anteriormente en el ejemplo comparativo 2, excepto porque en la parte I no se añadió cera fundible. En su lugar, se incrementó la cantidad de carga mineral (Sturcal L, de Specialty Minerals) hasta el 29,5% en peso (basándose en la composición de la tinta final) para compensar la ausencia de cera fundible.

Mediciones

Se determinaron los valores de resistencia al repinte tal como se indica a continuación: se realizaron 10 impresiones por huecogrado en papel moneda (175 x 145 mm) en una prensa de ensayo con las tintas presentadas a modo de ejemplo, usando una plancha por huecogrado convencional calentada que tenía grabados de profundidad baja, media y grande (de hasta $120\text{ }\mu\text{m}$). Las 10 hojas impresas se apilaron de inmediato una sobre la otra, intercalándose 10 hojas blancas entre ellas, y se colocó un peso de 2 kg sobre la pila. Después de 24 horas, se separó la pila y se evaluó el repinte a las hojas intercaladas partiendo de una base estadística, comparando cada hoja intercalada con una escala de hojas repintadas de referencia. A cada hoja se le atribuyó un valor de entre 1 (malo) y 6 (excelente), y se tomó el valor medio de las 10 hojas como representativo del repinte de la tinta en cuestión.

Las hojas repintadas de referencia representan una imagen por huecogrado de referencia (figura 3) en una serie lineal de graduaciones fotométricas que va desde la copia perfecta (con un valor de repinte de 1) y ausencia total de copia (valor de repinte de 6). Los valores de repinte para las tintas de uso práctico deben ser cercanos a 6.

Se determinó el módulo dinámico complejo G^* (en Pa) de las tintas en cuestión en un reómetro AR1000 de TA Instruments, en modo oscilante a 25°C ; cono de 4 grados, diámetro de 2 cm, frecuencia de 1 Hz.

En la figura 1 se muestra un gráfico del módulo dinámico complejo G^* determinado en forma experimental (en Pa) frente a los valores de resistencia al repinte (tal como se determinó anteriormente). La figura 1 se refiere a tintas para impresión por huecogrado que se formulan tal como se indica en el ejemplo comparativo 2 ("referencia") y el ejemplo comparativo 3 ("referencia sin cera"), con variaciones en cuanto al tipo y la cantidad de cera fundible, así como al contenido en disolvente. Estas tintas no contienen ningún componente curable por UV. Las cuatro tintas a la izquierda corresponden al ejemplo comparativo 3 (es decir, tintas sin cera). Las cuatro tintas a la derecha del gráfico corresponden al ejemplo comparativo 2 y contienen distintos tipos y concentraciones de ceras fundibles. Se determinó un primer conjunto de valores de módulo dinámico complejo en las tintas recién preparadas (por lo demás, tal como se describió anteriormente) (puntos triangulares en la figura 1). Se midió un segundo conjunto de valores de resistencia al repinte y de valores de módulo dinámico complejo en las mismas tintas después de un ciclo térmico, donde la temperatura de la tinta se incrementó hasta 80°C (es decir, la temperatura de la plancha de impresión) y se enfrió de nuevo hasta 25°C (puntos cuadrados en la figura 1). Solamente los puntos cuadrados representan un par de valores (módulo dinámico/repinte); los puntos triangulares, que corresponden a las tintas no sometidas a ciclo térmico, solamente representan los valores de módulo dinámico de las tintas correspondientes antes de la impresión y se han extrapolado de los puntos cuadrados con respecto a los valores de resistencia al repinte. Para determinar los valores de repinte, cabe destacar que es necesario imprimir con las tintas, por lo que es obligatorio pasar por un ciclo térmico.

La figura 1 muestra que las tintas sin cera fundible (puntos a la izquierda) muestran solamente un ligero incremento en G^* después del ciclo térmico. Estas tintas permanecen pegajosas después de la impresión y producen repinte de manera correspondiente, tal como se indica por sus valores inferiores de resistencia al repinte. Las tintas con cera fundible (puntos a la derecha) muestran un gran incremento en G^* después del ciclo térmico. Estas tintas pierden su pegajosidad al ser impresas y de manera correspondiente evitan el repinte, tal como se indican por sus valores superiores de resistencia al repinte.

El incremento observado en el módulo dinámico complejo después del ciclo de calentamiento/enfriamiento es un indicador del cambio estructural interno de la tinta tras la impresión. Puede observarse que las tintas que muestran un gran incremento del módulo dinámico complejo G^* (es decir, el grupo de tintas a la derecha del gráfico, que comprenden cera fundible) después del ciclo térmico tienen valores superiores de resistencia al repinte que las tintas que muestran un pequeño incremento del módulo dinámico complejo (es decir, el grupo de tintas a la izquierda del gráfico, sin cera fundible).

La figura 2 ilustra el efecto sinérgico de la combinación de cera fundible y acrilato curable por UV en una tinta para huecogrado en la prevención del repinte después de la impresión. Las tintas según el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 3 se aplicaron tal como se indica a continuación: Se aplicó una capa con un grosor de 15 micrómetros de la tinta en cuestión sobre una plancha de vidrio precalentada a 80°C usando un aplicador SHINN. La plancha de vidrio se colocó a 80°C en un horno durante 10 segundos adicionales, luego se enfrió de nuevo hasta 25°C . Cuando estuvo indicado, la plancha de vidrio se sometió entonces a irradiación UV (1 pase, 50 m/min. , 150

W/cm, 2 lámparas UV); este tratamiento se denomina "2 x 100 UV". Posteriormente, la capa de tinta se eliminó por raspado de la plancha de vidrio con una espátula y se midió en el reómetro AR1000.

La figura 2a muestra un gráfico de los valores de resistencia al repinte determinados en forma experimental (determinados tal como se describió anteriormente) frente al módulo dinámico complejo G^* (en Pa como valor absoluto).

La figura 2b muestra un gráfico del valor de repinte frente al componente elástico G' (parte real de G^* ; también denominado módulo de almacenamiento) del módulo dinámico complejo G^* medido.

La figura 2c muestra un gráfico del valor de repinte frente al componente plástico o viscoso G'' (parte imaginaria de G^* , también denominado módulo de pérdida) del módulo dinámico complejo G^* medido.

La tinta del ejemplo 1, que comprende tanto cera como acrilato curable por UV, y sometida al ciclo térmico anterior, seguido por irradiación UV ("Modificada 30 + 2 x 100 UV"), tiene el valor superior de módulo dinámico complejo G^* (Pa), y también proporciona los mejores valores de resistencia al repinte de todas las tintas investigadas. Además, las propiedades de repinte se correlacionan del mismo modo con ambos componentes del módulo dinámico complejo, es decir, con los módulos elástico (G') y plástico (G''); siendo este último el factor de contribución más importante al módulo dinámico complejo. En particular, se observó un incremento inesperadamente alto del valor de resistencia al repinte después del ciclo térmico anterior con la tinta del ejemplo 1. Dicho incremento excedió en gran medida al incremento respectivo del valor de resistencia al repinte de las otras tintas examinadas.

Tal como puede deducirse a partir de la figura 2a, la irradiación UV de la tinta de la presente invención condujo a un incremento de más de dos veces del módulo dinámico complejo G^* . Incluso para la misma tinta sin cera, se observó un incremento de aproximadamente dos veces del módulo dinámico complejo G^* . Por otro lado, para la tinta convencional, con o sin cera, la irradiación UV no mostró un efecto destacable sobre el módulo dinámico complejo G^* .

Se evaluó el efecto cooperativo de la cera y el acrilato curable por UV sobre la prevención del repinte tal como se indica a continuación. La figura 3 muestra la imagen de prueba impresa por huecogrado usada para evaluar dichas propiedades de repinte y secado de las tintas. Esta plancha por huecogrado de prueba tiene distintas profundidades de grabado que varían desde poco profundas (patrón de líneas finas en la parte de la cara y el cabello), hasta medias (parte del sombrero) y profundas (fondos rallados SICPA). El grabado profundo proporciona las partes más sensibles en la imagen impresa para evaluar las propiedades de repinte. Esto último se evalúa sometiendo una impresión reciente cubierta por una hoja de papel a un peso de 2 kg durante 24 horas, separando luego la hoja de papel de la impresión. La imagen de repinte es la inversa de la imagen impresa.

Las figura 4a-d ilustran el efecto cooperativo de un componente UV y una cera fundible sobre las propiedades de repinte de la tinta. Se usó la tinta del ejemplo 1 en los casos mostrados en las figura 4b y 4d, mientras que en los casos de la figura 4a y la figura 4c se usó la tinta del ejemplo comparativo 1 (es decir, la cera fundible (cera de carnauba) se reemplazó por una carga mineral del 5%). En los casos mostrados en las figura 4c y 4d, se llevó a cabo una irradiación UV tal como se describió anteriormente, mientras que en los casos mostrados en las figura 4a y 4b, no se llevó a cabo irradiación UV.

En ausencia de irradiación UV y cera (figura 4a, ejemplo comparativo 1), se obtuvo como resultado un valor de repinte malo (5,44). La presencia de cera fundible (figura 4b, ejemplo 1) ya mejoró considerablemente el valor de repinte (5,60). La irradiación UV en ausencia de cera fundible (figura 4c, ejemplo comparativo 1) proporcionó un resultado similar (5,66). El repinte estuvo completamente ausente (figura 4d, ejemplo 1) en presencia de cera fundible después de la irradiación UV (valor: 5,90).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de tinta para impresión por huecogrado que comprende al menos un material principal curable por oxidación seleccionado del grupo que consiste en las resinas alquídicas y las resinas alquídicas modificadas de origen sintético o natural en una cantidad de entre el 20 y el 50% en peso de la tinta para impresión total, al menos un acrilato curable por UV en una cantidad de entre el 2 y el 15% en peso de la tinta para impresión total, al menos una cera fundible que tiene un punto de fusión o un intervalo de fusión de entre 50 y 120°C en una cantidad de hasta el 10% en peso de la tinta para impresión total, al menos un secante por oxipolimerización, al menos un fotoiniciador, y opcionalmente pigmentos, cargas, aditivos y disolventes.
- 10 2. Composición de tinta para impresión por huecogrado según la reivindicación 1, que tiene una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 1 a 40 Pa·s medida en una geometría de cono-plancha a 1000 s⁻¹ y 40°C.
3. Composición de tinta para impresión por huecogrado según una de las reivindicaciones 1 a 2, en la que las resinas alquídicas curables por oxidación y las resinas alquídicas modificadas de origen sintético o natural se seleccionan del grupo que consiste en resinas alquídicas modificadas con fenol, epóxido, uretano, silicona, acrílico y vinilo, y resinas alquídicas ácidas neutralizadas.
- 15 4. Composición de tinta para impresión por huecogrado según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el acrilato curable por UV se selecciona del grupo que consiste en los amino-acrilatos, los epoxi-acrilatos, los poliéster-acrilatos, los uretano-acrilatos, los acrilatos oligoméricos auto-fotoiniciadores, los acrilatos dendriméricos, y mezclas de los mismos.
- 20 5. Composición de tinta para impresión por huecogrado según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la cera fundible se selecciona del grupo que consiste en cera montana refinada, ácido, amida o éster montánicos, cera montana modificada o saponificada, cera de carnauba, cera de éster de cadena larga, y mezclas de las mismas.
6. Composición de tinta para impresión por huecogrado según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho secante por oxipolimerización está basado en sales de metales de transición que son solubles en la tinta para impresión.
- 25 7. Composición de tinta para impresión por huecogrado según una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el secante está presente en cantidades de hasta el 5% en peso de la tinta para impresión total.
8. Composición de tinta para impresión por huecogrado según una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que dicho fotoiniciador se selecciona del grupo que consiste en las α -aminocetonas, las α -hidroxicetonas, los óxidos de fosfina, las tioxantonas, las tioxantonas oligoméricas, los aminobenzoatos oligoméricos y las benzofenonas oligoméricas.
- 30 9. Composición de tinta para impresión por huecogrado según la reivindicación 8, en la que dicho fotoiniciador está comprendido en la tinta en una cantidad de hasta el 5% en peso de la tinta para impresión.
10. Composición de tinta para impresión por huecogrado según una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además un fotoiniciador-estabilizador en una cantidad de hasta el 3% en peso de la tinta para impresión total.
- 35 11. Procedimiento para producir una composición de tinta para impresión por huecogrado según una de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las etapas de:
 - a) triturar juntos al menos un material curable por oxipolimerización seleccionado del grupo que consiste en las resinas alquídicas y las resinas alquídicas modificadas de origen sintético o natural, al menos un acrilato curable por UV, al menos una cera fundible que tiene un punto de fusión o un intervalo de fusión de entre 50 y 120°C, y cargas y disolventes opcionales, para obtener una dispersión homogénea;
 - 40 b) triturar juntos al menos un material curable por oxipolimerización seleccionado del grupo que consiste en las resinas alquídicas y las resinas alquídicas modificadas de origen sintético o natural, al menos un pigmento, y cargas y disolventes opcionales, para obtener una dispersión homogénea;
 - c) mezclar y triturar juntas la dispersión de la etapa a), la dispersión de la etapa b), un secante por oxidación, un fotoiniciador y un fotoiniciador-estabilizador opcional, para obtener la tinta para impresión de la invención,
 - 45 en el que el material principal curable por oxidación está presente en una cantidad de entre el 20 y el 50% en peso de la tinta para impresión total, y el material curable por UV está presente en una cantidad de entre el 2 y el 15% en peso de la tinta para impresión total, y la cera fundible está presente en una cantidad de hasta el 10% en peso de la tinta para impresión total.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que en la etapa a) se usa una primera resina alquídica curable por oxipolimerización, y en la etapa b) se usa una segunda resina alquídica curable por oxipolimerización diferente, para garantizar la compatibilidad con el acrilato curable por UV y con el pigmento, respectivamente.
- 5 13. Uso de una composición de tinta para impresión por huecogrado según una de las reivindicaciones 1 a 10, para imprimir documentos de seguridad o documentos de valor, en particular pasaportes, documentos de identificación, permisos de conducir, billetes, acciones, timbres de impuestos, sellos de impuesto sobre consumos específicos y etiquetas de seguridad.
14. Método de impresión por huecogrado usando una tinta para impresión por huecogrado según una de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las etapas de:
- 10 a) imprimir por huecogrado la tinta sobre un sustrato, mediante lo cual se somete la temperatura de la tinta a un ciclo desde temperatura ambiente hasta la temperatura de la plancha de impresión y de vuelta hasta temperatura ambiente;
- b) someter posteriormente el documento impreso a radiación UV después de la operación de impresión;
- c) almacenar el documento impreso durante varios días para permitir el curado por oxidación.
- 15 15. Documento de seguridad o documento de valor, en particular un pasaporte, un documento de identificación, un permiso de conducir, un billete, un certificado de acción, un timbre de impuestos, una sello de impuesto sobre consumos específicos o una etiqueta de seguridad, que comprende una impresión realizada con una composición de tinta para impresión por huecogrado según una de las reivindicaciones 1 a 10.

Fig. 1:

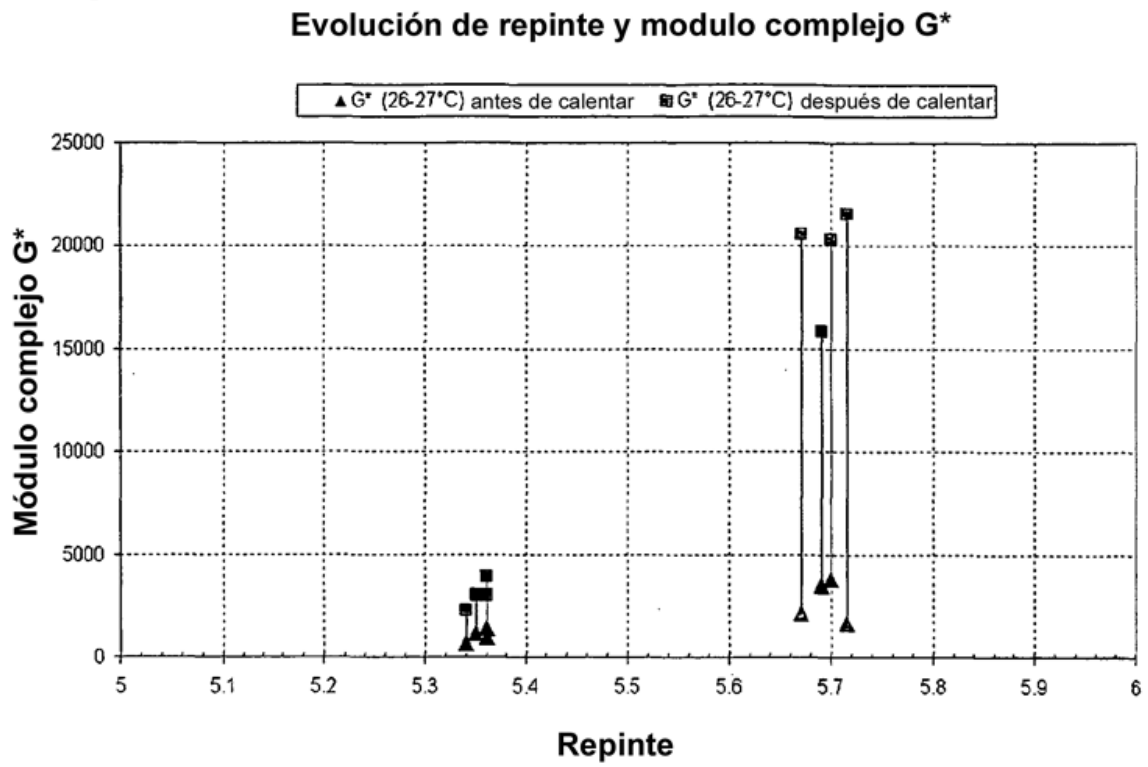


Fig. 2a

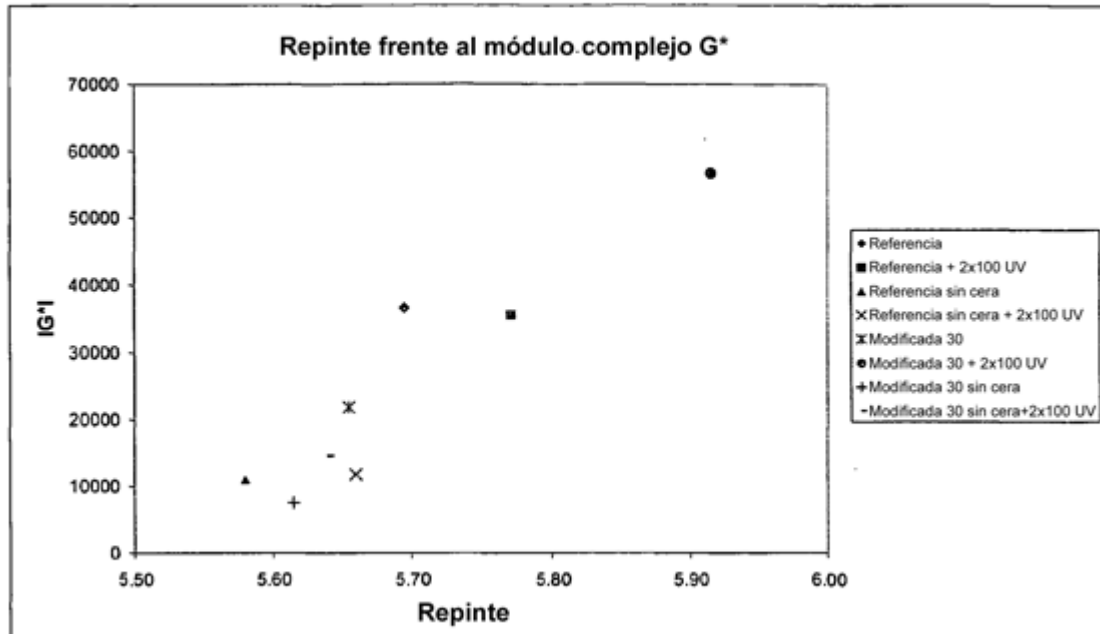


Fig. 2b

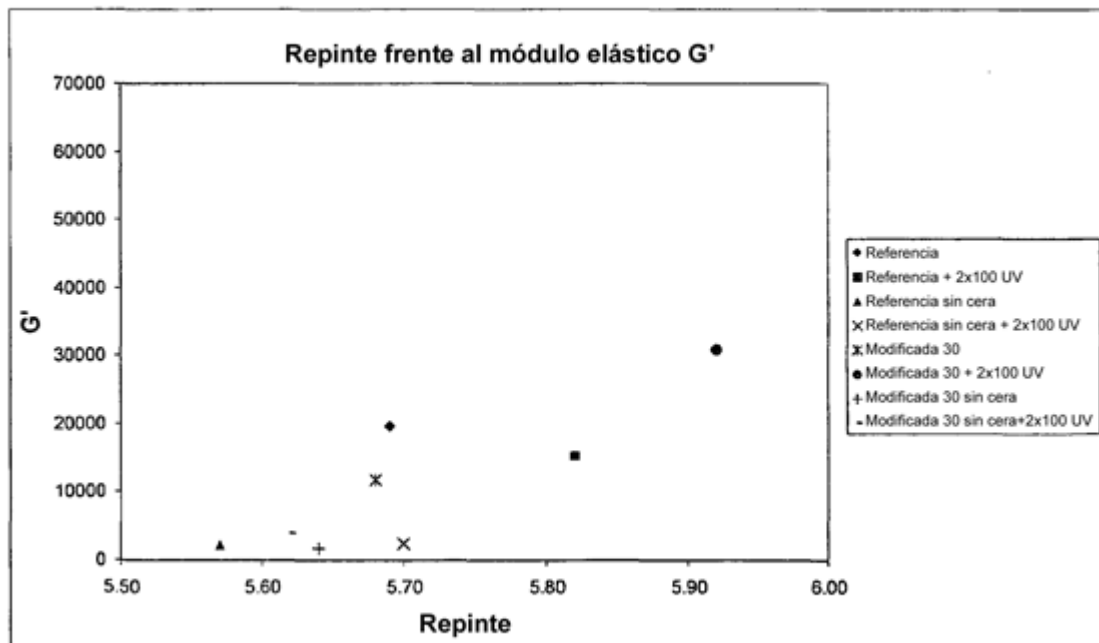


Fig. 2c

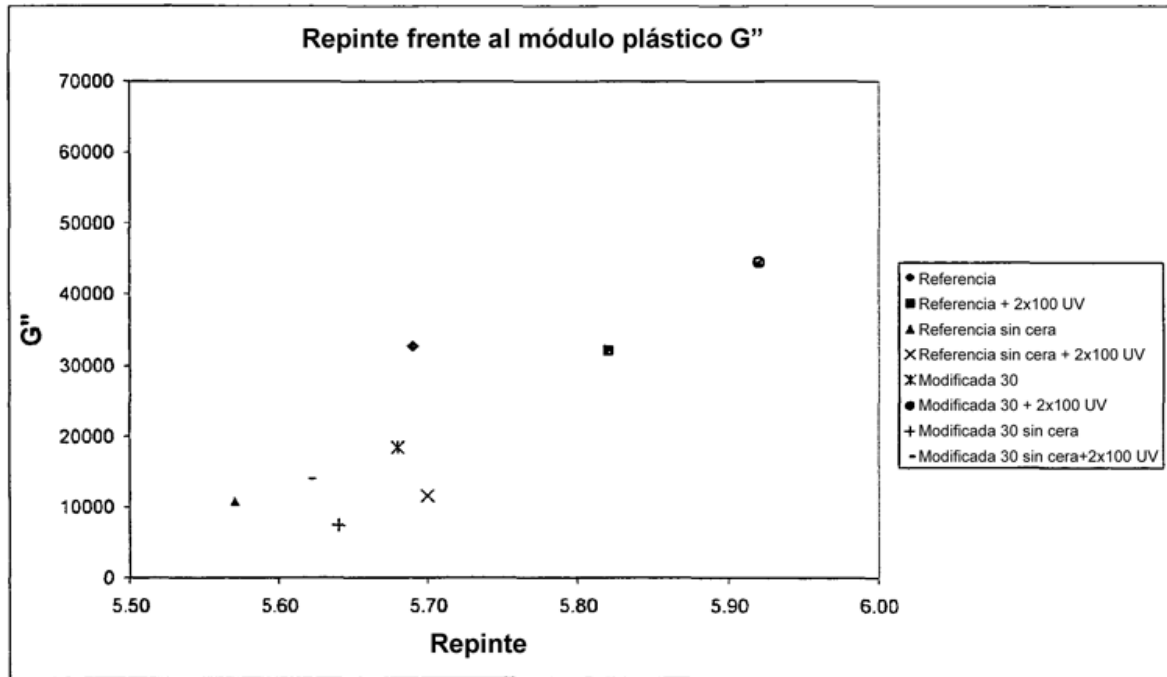


Fig. 3



Fig. 4a



- UV - C

5,44

Fig. 4b



Fig. 4c



Fig. 4d