

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 846 301**

51 Int. Cl.:

B41M 3/14 (2006.01)
C09D 11/107 (2014.01)
C09D 11/101 (2014.01)
C09D 11/02 (2014.01)
C09D 11/12 (2006.01)
C09D 11/50 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2017** **PCT/EP2017/081342**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2018** **WO18104213**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2017** **E 17805232 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2020** **EP 3551468**

54 Título: **Impresión offset de curado de baja energía y tintas de impresión tipográfica y proceso de impresión**

30 Prioridad:

09.12.2016 EP 16203168

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.07.2021

73 Titular/es:

SICPA HOLDING SA (100.0%)
Avenue de Florissant 41
1008 Prilly, CH

72 Inventor/es:

HOGGETT, JOHN y
CHABRIER, STÉPHANE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 846 301 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

Impresión offset de curado de baja energía y tintas de impresión tipográfica y proceso de impresión

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo de la protección de documento de seguridad contra la falsificación y reproducción ilegal. La presente invención se refiere al campo de impresión offset radicalmente curable de baja energía y tintas de impresión tipográfica y procesos para producir características de seguridad en documentos de seguridad.

Antecedentes de la invención

Con la constante mejora en la calidad de fotocopias e impresiones a calor y en un intento por proteger documentos de seguridad tales como billetes, documentos de valor o tarjetas, boletos o tarjetas de transporte, sellos de impuestos, y etiquetas de productos que no tienen efectos reproducibles contra falsificación, falsificado o reproducción ilegal, ha sido la práctica convencional incorporar diversos medios de seguridad en estos documentos. Los ejemplos típicos de medios de seguridad incluyen hilos de seguridad, ventanas, fibras, planchetas, láminas, calcomanías, hologramas, marcas de agua, tintas de seguridad que comprenden pigmentos ópticamente variables, pigmentos de interferencia de película delgada magnetizables o magnéticos, partículas recubiertas de interferencia, pigmentos termocrómicos, pigmentos fotocromáticos, compuestos luminiscentes, absorbentes de infrarrojos, absorbentes de ultravioleta o magnéticos.

Las tintas legibles por máquina, tales como por ejemplo tintas magnéticas, tintas luminiscentes y tintas absorbentes de IR, se han usado ampliamente en el campo de documentos de seguridad, en particular para impresión de billetes, para conferir al documento de seguridad una característica de seguridad encubierta adicional. La protección de documento de seguridad contra la falsificación y reproducción ilegal proporcionando características de seguridad encubiertas se basa en el concepto de que tales características típicamente requieren equipo especializado y conocimiento para su detección. En el campo de seguridad y protección de documentos de valor y valor de bienes comerciales contra la falsificación, falsificar y reproducción ilegal, es conocido en la técnica aplicar tintas de seguridad legibles en máquina por diferentes procesos de impresión que incluyen procesos de impresión usando tintas altamente viscosas o pastosas tales como impresión offset, impresión tipográfica e impresión en relieve (también se conoce en la técnica como troquelado de acero grabado o impresión de placa de cobre). Las tintas de impresión offset pigmentadas radicalmente curables por UV y tintas de impresión tipográfica pigmentadas radicalmente curables por UV se usan en el campo de la protección de documento de seguridad contra la falsificación y reproducción ilegal para aplicarse como capas delgadas en documentos de seguridad en la forma de características de seguridad.

Si la tinta no se seca de manera rápida y eficiente, los resultados se activan. La activación se produce cuando una tinta de impresión que no está seca o curada se adhiere a la parte posterior de un sustrato impreso colocado en la parte superior de eso durante el apilamiento de sustratos impresos como sale de las prensas (ver por ejemplo US 4.604.952). Este es un problema particular durante la impresión de características de seguridad en documentos de seguridad, especialmente billetes, debido a que dichos documentos típicamente llevan una multitud de características de seguridad superpuestas o parcialmente superpuestas las cuales se aplican una tras otra. Si la característica de seguridad aplicada previamente, por ejemplo una imagen de fondo o patrón gráfico, aún no se ha secado suficientemente, todo el proceso de impresión de varios pasos no únicamente se retrasa sino también la característica de seguridad así obtenida todavía puede sufrir despegue o marcado debido a que se pone en marcha en la máquina durante cualquier impresión posterior u operaciones de proceso.

Los procesos de impresión de billetes convencionales utilizan tecnologías de impresión que incluyen impresión offset, impresión en relieve, serigrafía, impresión flexográfica e impresión tipográfica, en una serie de etapas separadas al secar periodos de la capa de tinta recién impresa.

Durante un proceso de impresión de billete convencional, se aplican tintas offset durante una de las primeras etapas de proceso de impresión global de múltiples etapas, en donde la impresión offset es seguida con una etapa de impresión en relieve. Si una característica de seguridad se imprime en un documento de seguridad tal como un billete de banco por un proceso de impresión offset y si tal característica de seguridad sufre de bajas propiedades de curado de la superficie, la etapa de impresión en relieve posterior podría retrasarse o producirse una puesta en marcha. Durante un proceso de impresión en relieve (también se conoce en la técnica como impresión de placa de cobre grabada e impresión de troquelado de acero grabado), un cilindro de acero grabado que lleva una placa calentada grabada con un patrón o imagen a imprimir se suministra con tintas de cilindro(s) de entintado (o cilindro de shablon), cada cilindro de tinta siendo entintado en al menos un color correspondiente para formar características de seguridad. La placa en relieve entintada se pone en contacto con el sustrato y la tinta se transfiere bajo presión de los grabados de la placa de impresión en relieve sobre el sustrato a imprimirse formando una capa de impresión gruesa en la forma de relieves, dicho resultado del espesor de la capa de tinta y el grabado en relieve del sustrato. Una de las características distintivas del proceso de impresión en relieve es que el espesor de la tinta transferida al

sustrato se puede variar desde unos pocos micrómetros hasta varias decenas de micrómetros al usar correspondientemente profundos o respectivamente profundos huecos de la placa de impresión en relieve. En consecuencia, es crítico que las tintas offset se secan completamente antes de iniciar la impresión en relieve con objeto de evitar cualquiera de los problemas de salida, dichos elementos de partida se pronuncian en el proceso de impresión en relieve posterior debido a la presión alta aplicada a las pilas de sustratos impresos.

Durante un proceso de impresión de billete convencional, las tintas tipográficas se aplican durante una de las últimas etapas de proceso de impresión global de múltiples etapas, en donde la impresión tipográfica es seguida por un proceso de corte usando por ejemplo una cortadora o guillotina en donde las hojas que comprenden una pluralidad de billetes se cortan para formar billetes individuales para su circulación. Si una característica de seguridad se imprime en un documento de seguridad tal como un billete de banco por un proceso de impresión tipográfica y si tal característica de seguridad sufre de bajas propiedades de curado de la superficie, la siguiente etapa de corte podría retrasarse o producirse una puesta en marcha. La impresión tipográfica (también se conoce en la técnica como impresión tipográfica en relieve y tipografía), es un método que consiste de transferir una tinta desde una placa de impresión de metal duro que comprende elementos en relieve, tales como letras, números, símbolos, líneas o puntos. Los elementos de impresión elevados se recubren con una capa de tinta de espesor constante por la aplicación de rodillos. La tinta luego se transfiere a un artículo o un sustrato. La técnica de impresión tipográfica típicamente se usa para el propósito de numerar los billetes, esto es proporcionar billetes con uno o más números de serie únicos. En consecuencia, es crítico que las tintas tipográficas se secan completamente antes de iniciar la etapa de corte con objeto de evitar cualquiera de los problemas de salida, dichos elementos de partida se pronuncian en el siguiente proceso de etapa de corte debido a la presión alta aplicada a las pilas de sustratos impresos.

Las tintas radicalmente curables por UV se curan por mecanismos de radicales libres que consisten de la activación por energía de uno o más fotoiniciadores de radicales libres que liberan radicales libres que a su vez inician la polimerización para formar una capa o recubrimiento. Los fotoiniciadores de radicales libres conocidos incluyen acetofenonas, benzofenonas, alfa-aminocetonas, alfa-hidroxycetonas, óxidos de fosfina y derivados de óxido de fosfina y bencildimetil cetales.

Con el objetivo de proporcionar soluciones respetuosas con el medio ambiente, se han desarrollado sistemas y Lámparas de presión media de mercurio UV para curar tintas con baja energía (LE o HUV). Las lámparas de presión media de mercurio de baja energía tienen espectro de emisión en regiones UV-A y UV-B y tienen menos de 5% de la energía UV en emisión UV-C. Tales sistemas y lámparas producen una cantidad reducida de luz emitida en las longitudes de onda generadoras de ozono del espectro que se produce con lámparas UV convencionales tales como lámparas de mercurio de presión media.

La eficacia de curado UV de un recubrimiento o capa de tinta depende no únicamente de la superposición del espectro de emisión de la fuente de irradiación usada para tal curado y el espectro de absorción del fotoiniciador comprendido en el recubrimiento o capa de tinta sino también en la intensidad del espectro de emisión de la fuente de irradiación y en el coeficiente de absorción molar del fotoiniciador en la longitud de onda del espectro de emisión de la fuente de irradiación. En consecuencia, curado UV de recubrimientos o capas de tinta que comprende fotoiniciadores de radicales libres convencionalmente usados con lámparas UV-LE experimentan una eficacia de curado reducida como un resultado de la pobre superposición del espectro de emisión de lámpara UV-LE con la absorción de tales fotoiniciadores de radicales libres convencionalmente usados, lo que conduce a curado lento o pobre o defectos de curado.

Ya que las tintas de seguridad legibles en máquina típicamente comprenden una cantidad alta de pigmentos, tales tintas son particularmente difíciles de curar debido al efecto de filtrado de tales pigmentos que reducen la cantidad de irradiación UV disponible para los fotoiniciadores.

Con el objetivo de superar las pobres propiedades de curado de curado UV con lámparas UV-LE, los fotoiniciadores de acil-fosfina se han usado debido a su espectro de absorción de desplazamiento al rojo. Sin embargo, los fotoiniciadores de acil-fosfina son conocidos por ser particularmente sensibles a inhibición de oxígeno y no altamente eficiente para curado de superficies o curado de capas delgadas. La inhibición de oxígeno durante el curado UV de capas de recubrimientos es en particular un problema para las capas curables por UV delgadas.

Por lo tanto, sigue habiendo una necesidad para pigmentado offset curable de baja energía y tintas de impresión tipográfica, y procesos para imprimir características de seguridad en documentos de seguridad a alta velocidad (esto es velocidad industrial), tales características de seguridad de impresión que combinan buena cura superficial y buenas propiedades por cura después de haber curado tales tintas con una longitud de onda de radiación de 280 hasta 400 nm (lámparas de baja energía).

Sumario de la invención

En consecuencia, es un objetivo de la presente invención superar las deficiencias de la técnica anterior como se discutió anteriormente. Esto se alcanza por la provisión de un uso de uno o más fotoiniciadores de la fórmula (I) en una tinta de impresión offset radicalmente curable o de impresión tipográfica, en donde tal tinta de impresión offset

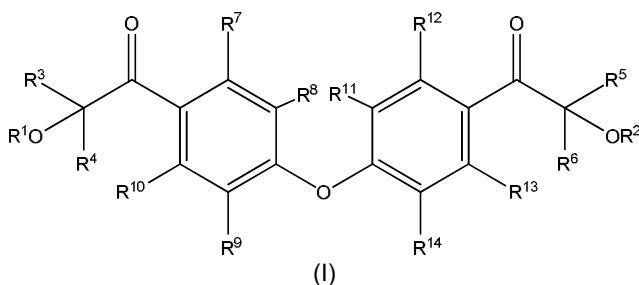
radicalmente curable o de impresión tipográfica tiene una viscosidad en el intervalo de alrededor de 2,5 hasta alrededor de 25 Pa s a 40°C y 1000 s⁻¹ y comprende compuestos de (met)acrilato radicalmente curables, uno o más materiales legibles por máquina seleccionados del grupo que consiste de materiales luminiscentes, materiales magnéticos, materiales absorbentes de IR y mezclas de los mismos, y uno o más rellenos y/o diluyentes.

La materia objeto de la presente invención se define en las reivindicaciones 1 - 10 tal como se adjuntan. Las formas de realización que se describen en el presente documento que no son cubiertas por las reivindicaciones sirven meramente para ilustrar el contexto técnico de la presente invención.

Se describen en la presente tintas de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica que tienen una viscosidad en el intervalo de alrededor de 2,5 hasta alrededor de 25 Pa s a 40°C y 1000 s⁻¹ para imprimir una característica de seguridad en un sustrato o documento de seguridad, tal tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica comprende:

i) desde alrededor de 10% en peso hasta alrededor de 80% en peso de compuestos de (met)acrilato radicalmente curables;

ii) desde alrededor de 1% en peso hasta alrededor de 20% en peso de uno o más fotoiniciadores de la fórmula (I):



en donde

R¹, R² son idénticos o diferentes uno del otro y están seleccionados del grupo que consiste de hidrógeno, alquilos C₁-C₄ y Si(R¹⁵)₃; preferiblemente seleccionados del grupo que consiste de hidrógeno y alquilos C₁-C₄, y más preferiblemente hidrógeno;

R³, R⁴, R⁵, R⁶ son idénticos o diferentes uno del otro y están seleccionados del grupo que consiste de hidrógeno y alquilos C₁-C₄, preferiblemente alquilos C₁-C₄, y más preferiblemente metilos;

R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ son idénticos o diferentes uno del otro y están seleccionados del grupo que consiste de hidrógeno y alquilos C₁-C₄ y halógenos, preferiblemente del grupo que consiste de hidrógeno y alquilos C₁-C₄, y más preferiblemente hidrógeno; y

R¹⁵ está seleccionado del grupo que consiste de alquilos C₁-C₄, fenilo, hidroxialquilos C₁-C₄ y cicloalquilos C₅-C₈;

iii) desde alrededor de 1% en peso hasta alrededor de 60% en peso de uno o más materiales legibles por máquina seleccionados del grupo que consiste de materiales luminiscentes, materiales magnéticos, materiales absorbentes de IR y mezclas de los mismos; y

iv) desde alrededor de 0,5% en peso hasta alrededor de 20% en peso de uno o más rellenos y/o diluyentes, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica.

Se describen en la presente procesos para producir para imprimir una característica de seguridad en un sustrato por un proceso de impresión offset o tipográfica que comprende las etapas de aplicar la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente por impresión offset o impresión tipográfica para formar un recubrimiento o capa, y curar el recubrimiento o capa con una lámpara UV (280 hasta 400 nm) en una dosis de al menos 50 mJ/cm², preferiblemente al menos 100 mJ/cm².

También se describen en la presente características de seguridad que comprenden una capa o recubrimiento hecho de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente. Se describen en la presente usos de las características de seguridad descritas en la presente para la protección de un documento de seguridad contra falsificación o fraude y documentos de seguridad que comprenden una o más de las características de seguridad descritas en la presente.

También se describen en la presente documentos de seguridad que comprenden una o más características de seguridad descritas en la presente.

También se describen en la presente usos de uno o más fotoiniciadores descritos en la presente en una cantidad desde alrededor de 1% en peso hasta alrededor de 20% en peso para producir una tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica que tienen una viscosidad en el intervalo de

alrededor de 2,5 hasta alrededor de 25 Pa s a 40°C y 1000 s⁻¹, tal tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica siendo adecuada para imprimir una característica de seguridad en un documento de seguridad, tal tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica comprende

- i) desde alrededor de 10% en peso hasta alrededor de 80% en peso de compuestos de (met)acrilato radicalmente curables;
- ii) desde alrededor de 1% en peso hasta alrededor de 60% en peso de uno o más materiales legibles por máquina seleccionados del grupo que consiste de materiales luminiscentes, materiales magnéticos, materiales absorbentes de IR y mezclas de los mismos; y
- iii) desde alrededor de 0,5% en peso hasta alrededor de 20% en peso de uno o más rellenos y/o diluyentes, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica.

Descripción detallada

Definiciones

Las siguientes definiciones aclaran el significado de los términos usados en la descripción y en las reivindicaciones.

Como se usa en la presente, el artículo indefinido “un” indica uno, así como más de uno y no necesariamente limita su sustantivo referente al singular.

Como se usa en la presente, el término “alrededor de” significa que la cantidad, valor o límite en cuestión puede ser el valor específico designado o algún otro valor en su vecindad. Generalmente, el término “alrededor de” denota que un cierto valor está destinado a denotar un intervalo dentro de $\pm 5\%$ del valor. Por ejemplo, la frase “alrededor de 100” denota un intervalo de 100 ± 5 , esto es el intervalo desde 95 hasta 105. Generalmente, cuando el término “alrededor de” se usa, se puede esperar que efectos o resultados similares de acuerdo a la invención se pueden obtener dentro de un intervalo de $\pm 5\%$ del valor indicado. Sin embargo, una cantidad específica, valor o límite complementado con el término “alrededor de” está destinado en la presente para describir también la misma cantidad, valor o límite como tal, esto es sin el suplemento “alrededor de”.

Como se usa en la presente, el término “y/o” significa que ya sea todos o únicamente uno de los elementos de tal grupo pueden estar presentes. Por ejemplo, “A y/o B” significará “únicamente A, o únicamente B, o tanto A como B”. En el caso de “únicamente A”, el término también cubre la posibilidad de que B esté ausente, esto es “únicamente A, pero no B”.

Como se usa en la presente, el término “uno o más” significa uno, dos, tres, cuatro, etc.

El término “que comprende” como se usa en la presente está destinado a ser no exclusivo o abierto. Así, por ejemplo una tinta que comprende un compuesto A puede incluir otros compuestos además de A. Sin embargo, el término “que comprende” también cubre, como una realización particular del mismo, los significados más restrictivos de “que consiste esencialmente de” y “que consiste de”, de modo que por ejemplo “una tinta que comprende un compuesto A” puede también (esencialmente) consistir del compuesto A.

Donde la presente descripción se refiere a realizaciones/características “preferidas”, combinaciones de estas realizaciones/características “preferidas” también se considerarán descritas siempre que esta combinación de realizaciones/características “preferidas” sea técnicamente significativa.

El término “característica de seguridad” se usa para denotar una imagen, patrón o elemento gráfico que se puede usar para propósitos de autenticación.

El término “documento de seguridad” se refiere a un documento que normalmente está protegido contra falsificación o fraude por al menos una característica de seguridad. Ejemplos de documentos de seguridad incluyen sin limitación documentos de valor y valor de bienes comerciales.

Las descripciones de realizaciones específicas de la presente invención se presentan para propósitos de ilustración y descripción. No pretenden ser exhaustivas o limitar la presente invención a las formas precisas descritas, y obviamente muchas modificaciones y variaciones son posibles a la luz de la enseñanza anterior. Las realizaciones ejemplares fueron elegidos y descritos con objeto de explicar mejor los principios de la presente invención y su aplicación práctica, para así permitir a otros expertos en la técnica el mejor uso de la presente invención y diversas realizaciones con diversas modificaciones como son adecuadas para el uso particular contemplado.

La presente invención proporciona tintas de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica para producir (imprimir) una característica de seguridad en un documento de seguridad por un proceso de impresión offset o por un proceso de impresión tipográfica. La presente invención además proporciona

características de seguridad que comprenden un recubrimiento o una capa hecha de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente y documentos de seguridad que comprenden una o más características de seguridad descritas en la presente.

- 5 La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente tiene una viscosidad en el intervalo de alrededor de 2,5 hasta alrededor de 25 Pa s a 40°C y 1000 s⁻¹; las viscosidades se miden en un Haake Roto-Visco RV1 con un cono de 2 cm 0,5°.

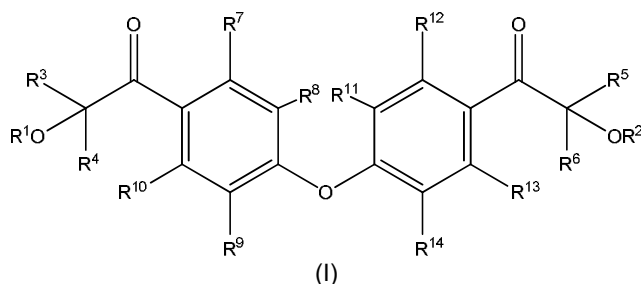
- 10 La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente comprende compuestos de (met)acrilato radicalmente curables. Los compuestos de (met)acrilato radicalmente curables descritos en la presente se presentan en una cantidad desde alrededor de 10% en peso hasta alrededor de 80% en peso, preferiblemente desde alrededor de 20% en peso hasta alrededor de 80% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente.

- 15 Los compuestos radicalmente curables se curan por mecanismos de radicales libres que consiste de la activación por energía de uno o más fotoiniciadores que liberan radicales libres que a su vez inician la polimerización para formar una capa o recubrimiento.

- 20 Los compuestos de (met)acrilato radicalmente curables preferiblemente descritos consisten de uno o más oligómeros de (met)acrilato radicalmente curables y uno o más monómeros de (met)acrilato radicalmente curables. El término "(met)acrilato" en el contexto de la presente invención se refiere al acrilato así como el metacrilato correspondiente. Los oligómeros de (met)acrilato radicalmente curables se describen en la presente preferiblemente seleccionados del grupo que consiste de (met)acrilatos de poliepoxi, aceites (met)acrilados, aceites epoxidizados
- 25 (met)acrilados, (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliuretano alifáticos o aromáticos, (met)acrilatos de silicona, (met)acrilatos de poliamino, (met)acrilatos de ácido poliacrílico, (met)acrilatos de ésteres de poliácrito y mezclas de los mismos, más preferiblemente seleccionados del grupo que consiste de (met)acrilatos de poliepoxi, (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliuretano alifáticos o aromáticos, (met)acrilatos de silicona, (met)acrilatos de poliamino, (met)acrilatos de ácido poliacrílico, (met)acrilatos de ésteres
- 30 de poliácrito y mezclas de los mismos. Los monómeros de (met)acrilato radicalmente curables se describen en la presente preferiblemente seleccionados del grupo que consiste de (met)acrilato de 2(2-etoxietoxi)etil, (met)acrilato de 2-fenoxietilo, (met)acrilato de alquilo C12/C14, (met)acrilato de alquilo C16/C18, (met)acrilato de caprolactona, trimetilolpropano cíclico formal (met)acrilato, (met)acrilato de nonilfenol, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de octildecilo, (met)acrilato de tridecilo,
- 35 metoxi poli(etilen glicol) (met)acrilato, polipropilen glicol (met)acrilato, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, 1,3-butilen glicol di(met)acrilato, 1,4-butanodiol di(met)acrilato, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol di(met)acrilato, di(met)acrilato alcoxilado, di(met)acrilato de esterdiol, bisfenol A di(met)acrilato, bisfenol A etoxilato di(met)acrilato, bisfenol A diglicidil éter di(met)acrilato, etilen glicol di(met)acrilato, dietilen glicol di(met)acrilato, trietilen glicol di(met)acrilato, tetraetilen glicol di(met)acrilato, dipropilenglicol di(met)acrilato,
- 40 tripropilen glicol di(met)acrilato, polietilen glicol di(met)acrilato, neopentil glicol di(met)acrilato, triciclodecano dimetanol di(met)acrilato, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, gliceril tri(met)acrilato, tri(met)acrilato de trimetilolpropano propoxilado, gliceril tri(met)acrilato propoxilado, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de pentaeritritol propoxilado, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tris (2-hidroxí etil) isocianurato tri(met)acrilato, tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano,
- 45 penta(met)acrilato de dipentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol y sus equivalentes etoxilados así como mezclas de los mismos, más preferiblemente del grupo que consiste de (met)acrilato de 2-fenoxietilo, (met)acrilato de isodecilo, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, dietilen glicol di(met)acrilato, trietilen glicol di(met)acrilato, dipropilenglicol di(met)acrilato, tripropilen glicol di(met)acrilato, polietilen glicol
- 50 di(met)acrilato, neopentil glicol di(met)acrilato, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, pentaeritritol tri(met)acrilato y sus equivalentes etoxilados así como mezclas de los mismos, y todavía más preferiblemente del grupo que consiste de triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), pentaeritritol triacrilato (PTA), tripropilenglicol diacrilato (TPGDA), dipropilenglicol diacrilato (DPGDA), diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA) así como mezclas de los mismos.

- 55 La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente que comprende los compuestos de (met)acrilato descritos en la presente pueden además comprender uno o más éteres de vinilo y/o sus equivalentes etoxilados. Los éteres de vinilo adecuados pueden estar seleccionados del grupo que consiste de etil vinil éter (EVE), n-butil vinil éter (NBVE), iso-butil vinil éter (IBVE), ciclohexil vinil éter (CHVE), 2-etilhexil vinil éter (EHVE), 1,4-butanodiol divinil éter (BDDVE), dietileneglicol divinil éter (DVE-2), trietileneglicol divinil éter (DVE-3), 1,4-ciclohexanodimetanol divinil éter (CHDM-di), hidroxibutil vinil éter (HBVE), 1,4-ciclohexanodimetanol mono vinil éter (CHDM-mono).
- 60

La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente descrita en la presente comprende uno o más fotoiniciadores de la fórmula (I):



en donde

R¹, R² son idénticos o diferentes uno del otro y están seleccionados del grupo que consiste de hidrógeno, alquilos C₁-C₄ (por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, ciclobutilo) y Si(R¹⁵)₃;

R³, R⁴, R⁵, R⁶ son idénticos o diferentes uno del otro y están seleccionados del grupo que consiste de hidrógeno y alquilos C₁-C₄ (por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, ciclobutilo);

R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ son idénticos o diferentes uno del otro y están seleccionados del grupo que consiste de hidrógeno, alquilos C₁-C₄ (por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, ciclobutilo) y halógenos, en particular flúor, cloro y bromo; y

R¹⁵ está seleccionado del grupo que consiste de alquilos C₁-C₄, fenilo, hidroxialquilos C₁-C₄ y cicloalquilos C₅-C₈.

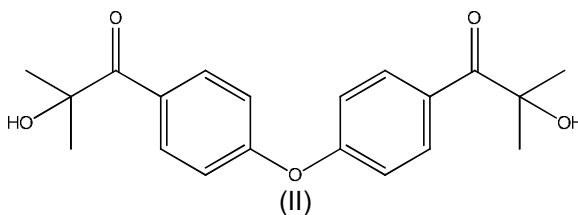
De acuerdo a una realización preferida, la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente comprende uno o más fotoiniciadores de la fórmula (I) en donde

R¹, R² son idénticos o diferentes uno del otro y están seleccionados del grupo que consiste de hidrógeno y alquilos C₁-C₄ (por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, ciclobutilo), y más preferiblemente hidrógeno;

R³, R⁴, R⁵, R⁶ son idénticos o diferentes uno del otro son alquilos C₁-C₄ (por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, ciclobutilo), preferiblemente alquilos C₁ (esto es metilos); y

R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ son idénticos o diferentes uno del otro y están seleccionados del grupo que consiste de hidrógeno, alquilos C₁-C₄ (por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, ciclopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, ciclobutilo) y halógenos, en particular flúor, cloro y bromo, preferiblemente del grupo que consiste de hidrógeno y alquilos C₁-C₄, y más preferiblemente hidrógeno.

De acuerdo a una realización más preferida, la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente comprende uno o más fotoiniciadores, en donde al menos uno de tal uno o más fotoiniciadores es de la fórmula (II):



Se debe apreciar además que la invención también se extiende a compuestos en los cuales uno o más de los átomos se han reemplazado por una variante isotópica, tal como por ejemplo uno o más átomos de hidrógeno se pueden reemplazar por ²H o ³H y/o uno o más átomos de carbono se pueden reemplazar por ¹⁴C o ¹³C.

Los compuestos de estructura (II) adecuados como fotoiniciadores se describen en la presente comercialmente disponibles como ESACURE® KIP 160 de IGM, los Países Bajos, (Número de CAS 71868-15-0).

Uno o más fotoiniciadores comprendidos en la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica se describen en la presente preferiblemente presentes en una cantidad total desde alrededor de 1% en peso hasta alrededor de 20% en peso, más preferiblemente alrededor de 1% en peso hasta alrededor de 15% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente.

La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente puede además comprender una o más resinas inertes (esto es resinas que no participan en la reacción de

polimerización). Las resinas inertes se pueden usar para ajustar la viscosidad de la tinta de impresión offset radicalmente curable o de impresión tipográfica descrita en la presente, para bajar la temperatura de transmisión vítrea de una capa de tinta preparada con la tinta de impresión offset radicalmente curable o de impresión tipográfica descrita en la presente, o para incrementar la adhesión de una capa de tinta preparada con la tinta de impresión offset radicalmente curable o de impresión tipográfica descrita en la presente. Una o más resinas inertes preferiblemente están seleccionadas del grupo que consiste de hidrocarburos (tales como por ejemplo resinas de hidrocarburos a base de estireno), acrílicos (tales como por ejemplo co-polímeros acrílicos), estirenoalilalcoholes, resinas fenólicas, resinas modificadas con colofonia, resinas cetónicas, resinas alquídicas y mezclas de los mismos. Cuando se presentan, una o más resinas inertes descritas en la presente se presentan en la tinta de impresión de baja energía curable húmeda offset o tipográfica descrita en la presente en una cantidad desde alrededor de 0,1% en peso hasta alrededor de 10% en peso, preferiblemente en una cantidad desde alrededor de 0,5% en peso hasta alrededor de 2% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de impresión de baja energía curable húmeda offset o tipográfica descrita en la presente.

La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente puede además comprender uno o más sensibilizadores en conjunto con uno o más fotoiniciadores con objeto de alcanzar un curado eficiente. Ejemplos típicos de sensibilizadores adecuados incluyen sin limitación isopropil-tioxantona (ITX), 1-cloro-2-propoxi-tioxantona (CPTX), 2-cloro-tioxantona (CTX), 2-metoxitioxantona (MeOTX) y 2,4-dietil-tioxantona (DETX), derivados poliméricos de estos y mezclas de los mismos. Cuando se presentan, uno o más sensibilizadores descritos en la presente se presentan en la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica en una cantidad desde alrededor de 0,1% en peso hasta alrededor de 5% en peso, preferiblemente en una cantidad desde alrededor de 0,5% en peso hasta alrededor de 2% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente.

La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente puede además comprender uno o más estabilizadores UV con objeto de estabilizar tal tinta en particular durante su almacenamiento. Ejemplos típicos de estabilizadores UV adecuados incluyen sin limitación, hidroquinona, hidroquinona monometil éter, 4-t-butilcatecol, 4-t-butil-fenol, 2,6-di-t-butil-4-metil-fenol (BHT), pirogalol, fenotiazina (PTZ), 2,4-diazabicyclo[2.2.2] octano (DABCO), sales de cobre (II) (tales como por ejemplo fenóxido de cobre (II), acetilacetato de cobre (II), gluconato de cobre (II), tartrato de cobre (II), acetato de cobre (II), carbamato de cobre (II), tiocarbamato de cobre (II), ditiocarbamato de cobre (II) o cobre (II) dimetil ditiocarbamato), sales de cobre (I) (tales como por ejemplo cloruro de cobre (I) o acetato de cobre (I)), tris[N-(hidroxil- κ O)-N-(nitroso- κ O)benzenamino]-aluminio y mezclas de los mismos. Cuando se presentan, uno o más estabilizadores UV descritos en la presente se presentan en la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica en una cantidad desde alrededor de 0,1% en peso hasta alrededor de 5% en peso, preferiblemente en una cantidad desde alrededor de 0,5% en peso hasta alrededor de 2% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente.

La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente además comprende uno o más materiales legibles por máquina seleccionados del grupo que consiste de materiales luminiscentes, materiales magnéticos, materiales absorbentes de IR y mezclas de los mismos. Como se usa en la presente, el término "material legible en máquina" se refiere a un material que exhibe al menos una propiedad distintiva que es detectable por un dispositivo o una máquina, tal como por ejemplo un detector magnético (cuando los materiales legibles en máquina tienen propiedades magnéticas) o una cámara de IR (cuando los materiales legibles en máquina tienen propiedades de absorción de IR), y que pueden estar comprendidos de una característica de seguridad hecha de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente con el fin de conferir una manera de autenticar tal característica de seguridad por el uso de un equipo particular para su detección y/o autenticación. Uno o más materiales legibles por máquina descritos en la presente se presentan en una cantidad desde alrededor de 1% en peso hasta alrededor de 60% en peso, preferiblemente desde alrededor de 5% en peso hasta alrededor de 40% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica.

Ejemplo típico de materiales luminiscentes incluye sin limitación pigmentos inorgánicos (cristales de alojamiento inorgánicos o anteojos alterados con iones luminiscentes), sustancias orgánicas o organometálicas (complejos de ion(es) luminiscente(s) con ligando(s) orgánico(s))). Los compuestos luminiscentes pueden absorber ciertos tipos de energía que actúa sobre ellos y posteriormente emiten al menos parcialmente esta energía absorbida como radiación electromagnética. Los compuestos luminiscentes se detectan al exponerlos con una cierta longitud de onda de luz y analizando la luz emitida. Los compuestos luminiscentes de conversión descendente absorben la radiación electromagnética en una mayor frecuencia (longitud de onda más corta) y al menos parcialmente la re-emiten en una frecuencia menor (longitud de onda más larga). Los compuestos luminiscentes de conversión ascendente absorben la radiación electromagnética en una frecuencia menor y al menos parcialmente re-emiten parte de esta en una mayor frecuencia. La emisión de luz de materiales luminiscentes surge de estados excitados en átomos o moléculas. El deterioro por radiación de tales estados excitados tiene un tiempo de deterioro característico, que depende del material y puede variar desde 10^{-9} segundos hasta diversas horas. Ambos compuestos

fluorescentes y fosforescentes son adecuados para la presente invención. En el caso de compuestos fosforescentes, la medición de características de deterioro también se puede llevar a cabo y usar como una característica legible en máquina. Compuestos luminiscentes en forma de pigmento se han usado ampliamente en tintas (ver US 6 565 770, WO 2008/033059 A2 y WO 2008/092522 A1). Ejemplos de compuestos luminiscentes incluyen entre otros sulfuros, 5 oxisulfuros, fosfatos, vanadatos, *etc.* de cationes no luminiscentes, alterados con al menos un catión luminiscente elegido del grupo que consiste de metales de transición y los iones de tierras raras; oxisulfuros de tierras raras y complejos de metal de tierras raras tales como aquellos descritos en WO 2009/005733 A2 o en US 7 108 742. Ejemplos de materiales de compuestos inorgánicos incluyen sin limitación $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$, $\text{ZnSiO}_4\text{:Mn}$, y $\text{YVO}_4\text{:Nd}$. Cuando se presentan, uno o más materiales luminiscentes preferiblemente se presentan en una cantidad desde 10 alrededor de 1 hasta alrededor de 30% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica.

Los materiales magnéticos exhiben propiedades magnéticas detectables, particulares del tipo ferromagnético o ferrimagnético e incluyen materiales magnéticos permanentes (materiales magnéticos duros con coercitividad $H_c > 1000$ A/m) y materiales magnetizables (materiales magnéticos suaves con coercitividad $H_c \leq 1000$ A/m de acuerdo a IEC60404-1 (2000)). Ejemplos típicos de materiales magnéticos incluyen hierro, níquel, cobalto, manganeso y sus aleaciones magnéticas, hierro carbonilo, dióxido de cromo CrO_2 , óxidos de hierro magnético (por ejemplo Fe_2O_3 ; Fe_3O_4), ferritas magnéticas $\text{M(II)Fe(III)}_2\text{O}_4$ y hexaferritas $\text{M(II)Fe(III)}_{12}\text{O}_{19}$, los granates magnéticos $\text{M(III)}_3\text{Fe(III)}_5\text{O}_{12}$ (tales como Granate de hierro itrio $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) y sus productos de sustitución isoestructural magnética y partículas con magnetización permanente (por ejemplo CoFe_2O_4). Las partículas de pigmentos magnéticos que comprenden un material de núcleo magnético que está rodeado (recubierto) por al menos una capa de otro material tales como aquellos descritos en la WO 2010/115986 A2 también se pueden usar por la presente invención. Cuando se presentan, uno o más materiales magnéticos preferiblemente se presentan en una cantidad desde alrededor de 5 25 hasta alrededor de 60% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica.

Los materiales absorbentes de infrarrojos (IR), esto es materiales absorbentes en el intervalo de infrarrojo cercano (NIR) del espectro electromagnético, más generalmente en el intervalo de longitud de onda de 700 nm hasta 2500 nm, se conocen ampliamente y se usan como materiales de marcado en aplicaciones de seguridad para conferir a los documentos impresos un elemento adicional, encubierto, de seguridad que ayude a su autenticación. Por ejemplo, características de seguridad que tienen propiedades de absorción de IR se han implementado en billetes para el uso por equipo de procesamiento automático de moneda, en aplicaciones bancarias y máquinas expendedoras (cajeros automáticos, máquinas expendedoras automáticas, *etc.*), con objeto de reconocer una cuenta de moneda determinada y para verificar su autenticidad, en particular para discriminarlo de las réplicas hechas por copiadoras a color. Los materiales absorbentes de IR incluyen materiales inorgánicos absorbentes de IR, anteojos que comprenden cantidades sustanciales de átomos absorbentes de IR o iones o entidades que visualizan la absorción de IR como un efecto cooperativo, materiales orgánicos absorbentes de IR y materiales organometálicos absorbentes de IR (complejos de catión(es) con ligando(s) orgánico(s), en donde ya sea el catión separado y/o el ligando separado, o ambos en conjunto, tienen propiedades de absorción de IR). Ejemplos típicos de 40 materiales absorbentes de IR incluyen entre otros negro de carbono, quinona-diimonio o sales de aminio, polimetinas (por ejemplo cianinas, escuarainas, croconainas), tipo ftalocianina o naftalocianina (sistema pi que absorbe IR), ditiolenos, diimidaz de quaterileno, fosfatos de metal (por ejemplo metales de transición o lantánidos), hexaboruro de lantano, óxido de estaño indio, óxido de estaño antimonio en forma de nano-partículas y óxido de estaño (IV) alterado (propiedad cooperativa del cristal SnO_4). Los materiales absorbentes de IR que comprenden un compuesto de elemento de transición y cuya absorción de infrarrojos es una consecuencia de transiciones electrónicas dentro de la cubierta d de los átomos de elemento de transición o iones tales como aquellos descritos en la WO 2007/060133 A2 también se pueden usar por la presente invención. Cuando están presentes, uno o más materiales absorbentes de IR preferiblemente se presentan en una cantidad desde alrededor de 1 hasta alrededor de 40% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de impresión offset radicalmente 50 curable de baja energía o de impresión tipográfica.

La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente además comprende uno o más rellenos y/o diluyentes en una cantidad desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 20% en peso, preferiblemente desde alrededor de 1 hasta alrededor de 10% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica. Preferiblemente uno o más rellenos y/o diluyentes se seleccionan del grupo que consiste de fibras de carbono, talcos, micas (moscovitas), wollastonitas, arcilla (arcilla calcinadas y arcilla de porcelana), caolines, carbonatos (por ejemplo carbonato de calcio, sodio aluminio carbonato), silicatos (por ejemplo silicato de magnesio, silicato de aluminio), sulfatos (por ejemplo sulfato de magnesio, sulfato de bario), titanatos (por ejemplo titanato de potasio), 60 hidratos de alúmina, sílice (que incluye también sílices ahumadas), montmorillonitas, grafitos, anatasas, rutilos, bentonitas, vermiculitas, blancos de zinc, sulfuros de zinc, harinas de madera, harinas de cuarzo, fibras naturales, fibras sintéticas y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, uno o más rellenos y/o diluyentes están seleccionados del grupo que consiste de carbonatos (por ejemplo carbonato de calcio, sodio aluminio carbonato), sílices, talcos, arcillas y mezclas de los mismos.

La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente

puede además comprender a) uno o más colorantes, y/o b) pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o mezclas de los mismos. Los colorantes adecuados para tintas son conocidos en la técnica y preferiblemente están seleccionados del grupo que comprende colorantes reactivos, colorantes directos, colorantes aniónicos, colorantes catiónicos, colorantes ácidos, colorantes básicos, colorantes alimenticios, colorantes de complejo de metal, colorantes de solvente y mezclas de los mismos. Ejemplos típicos de colorantes adecuados incluyen sin limitación curaminas, cianinas, oxazinas, uraninas, ftalocianinas, indolinocianinas, trifenilmetanos, naftalocianinas, colorantes de metal indonanaftalo, antraquinonas, antrapiridonas, colorantes azo, rodaminas, colorantes de squarilio, colorantes de croconio. Ejemplos típicos de colorantes adecuados para la presente invención incluyen sin limitación C.I. Amarillo Ácido 1, 3, 5, 7, 11, 17, 19, 23, 25, 29, 36, 38, 40, 42, 44, 49, 54, 59, 61, 70, 72, 73, 75, 76, 78, 79, 98, 99, 110, 111, 121, 127, 131, 135, 142, 157, 162, 164, 165, 194, 204, 236, 245; C.I. Amarillo Directo 1, 8, 11, 12, 24, 26, 27, 33, 39, 44, 50, 58, 85, 86, 87, 88, 89, 98, 106, 107, 110, 132, 142, 144; C.I. Amarillo Básico 13, 28, 65; C.I. Amarillo Reactivo 1, 2, 3, 4, 6, 7, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 37, 42; C.I. Amarillo de Alimento 3, 4; C.I. Anaranjado Ácido 1, 3, 7, 10, 20, 76, 142, 144; C.I. Anaranjado Básico 1, 2, 59; C.I. Anaranjado de Alimento 2; C.I. Anaranjado B; C.I. Rojo Ácido 1, 4, 6, 8, 9, 13, 14, 18, 26, 27, 32, 35, 37, 42, 51, 52, 57, 73, 75, 77, 80, 82, 85, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 106, 111, 114, 115, 117, 118, 119, 129, 130, 131, 133, 134, 138, 143, 145, 154, 155, 158, 168, 180, 183, 184, 186, 194, 198, 209, 211, 215, 219, 221, 249, 252, 254, 262, 265, 274, 282, 289, 303, 317, 320, 321, 322, 357, 359; C.I. Rojo Básico 1, 2, 14, 28; C.I. Rojo Directo 1, 2, 4, 9, 11, 13, 17, 20, 23, 24, 28, 31, 33, 37, 39, 44, 46, 62, 63, 75, 79, 80, 81, 83, 84, 89, 95, 99, 113, 197, 201, 218, 220, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 253; C.I. Rojo Reactivo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 45, 46, 49, 50, 58, 59, 63, 64, 108, 180; C.I. Rojo de Alimento 1, 7, 9, 14; C.I. Azul Ácido 1, 7, 9, 15, 20, 22, 23, 25, 27, 29, 40, 41, 43, 45, 54, 59, 60, 62, 72, 74, 78, 80, 82, 83, 90, 92, 93, 100, 102, 103, 104, 112, 113, 117, 120, 126, 127, 129, 130, 131, 138, 140, 142, 143, 151, 154, 158, 161, 166, 167, 168, 170, 171, 182, 183, 184, 187, 192, 193, 199, 203, 204, 205, 229, 234, 236, 249, 254, 285; C.I. Azul Básico 1, 3, 5, 7, 8, 9, 11, 55, 81; C.I. Azul Directo 1, 2, 6, 15, 22, 25, 41, 71, 76, 77, 78, 80, 86, 87, 90, 98, 106, 108, 120, 123, 158, 160, 163, 165, 168, 192, 193, 194, 195, 196, 199, 200, 201, 202, 203, 207, 225, 226, 236, 237, 246, 248, 249; C.I. Azul Reactivo 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 37, 38, 39, 40, 41, 43, 44, 46, 77; C.I. Azul de Alimento 1, 2; C.I. Verde Ácido 1, 3, 5, 16, 26, 104; C.I. Verde Básico 1, 4; C.I. Verde de Alimento 3; C.I. Violeta Ácido 9, 17, 90, 102, 121; C.I. Violeta Básico 2, 3, 10, 11, 21; C.I. Castaño Ácido 101, 103, 165, 266, 268, 355, 357, 365, 384; C.I. Castaño Básico 1; C.I. Negro Ácido 1, 2, 7, 24, 26, 29, 31, 48, 50, 51, 52, 58, 60, 62, 63, 64, 67, 72, 76, 77, 94, 107, 108, 109, 110, 112, 115, 118, 119, 121, 122, 131, 132, 139, 140, 155, 156, 157, 158, 159, 191, 194; C.I. Negro Directo 17, 19, 22, 32, 39, 51, 56, 62, 71, 74, 77, 94, 105, 106, 107, 108, 112, 113, 117, 118, 132, 133, 146, 154, 168; C.I. Negro Reactivo 1, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 18, 31; C.I. Negro de Alimento 2; C.I. Amarillo Solvente 19, C.I. Anaranjado Solvente 45, C.I. Rojo Solvente 8, C.I. Verde Solvente 7, C.I. Azul Solvente 7, C.I. Negro Solvente 7; C.I. Amarillo Disperso 3, C.I. Rojo Disperso 4, 60, C.I. Azul Disperso 3, y colorantes azo de metal descritos en la US 5.074.914, US 5.997.622, US 6.001.161, JP 02-080470, JP 62-190272, JP 63-218766. Los colorantes adecuados para la presente invención pueden ser colorantes absorbentes de infrarrojo o colorantes luminiscentes. Cuando se presentan, uno o más colorantes usados en la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica se describen en la presente preferiblemente presentes en una cantidad desde alrededor de 1 hasta alrededor de 30% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica.

Ejemplos típicos de pigmentos orgánicos e inorgánicos incluyen sin limitación C.I. Pigmento Amarillo 12, C.I. Pigmento Amarillo 42, C.I. Pigmento Amarillo 93, C.I. Pigmento Amarillo 110, C.I. Pigmento Amarillo 147, C.I. Pigmento Amarillo 173, C.I. Pigmento Anaranjado 34, C.I. Pigmento Anaranjado 48, C.I. Pigmento Anaranjado 49, C.I. Pigmento Anaranjado 61, C.I. Pigmento Anaranjado 71, C.I. Pigmento Anaranjado 73, C.I. Pigmento Rojo 9, C.I. Pigmento Rojo 22, C.I. Pigmento Rojo 23, C.I. Pigmento Rojo 67, C.I. Pigmento Rojo 15, 122, C.I. Pigmento Rojo 144, C.I. Pigmento Rojo 146, C.I. Pigmento Rojo 170, C.I. Pigmento Rojo 177, C.I. Pigmento Rojo 179, C.I. Pigmento Rojo 185, C.I. Pigmento Rojo 202, C.I. Pigmento Rojo 224, C.I. Pigmento Castaño 6, C.I. Pigmento Castaño 7, C.I. Pigmento Rojo 242, C.I. Pigmento Rojo 254, C.I. Pigmento Rojo 264, C.I. Pigmento Castaño 23, C.I. Pigmento Azul 15, C.I. Pigmento Azul 15:3, C.I. Pigmento Azul 60, C.I. Pigmento Violeta 19, C.I. Pigmento Violeta 23, C.I. Pigmento Violeta 32, C.I. Pigmento Violeta 37, C.I. 20 Pigmento Verde 7, C.I. Pigmento Verde 36, C.I. Pigmento Negro 7, C.I. Pigmento Negro 11, C.I. Pigmento Blanco 4, C.I. Pigmento Blanco 6, C.I. Pigmento Blanco 7, C.I. Pigmento Blanco 21, C.I. Pigmento Blanco 22, amarillo antimonio, cromato de plomo, plomo cromato sulfato, molibdato de plomo, azul ultramarino, azul cobalto, azul manganeso, óxido de cromo verde, óxido de cromo hidratado verde, verde de cobalto, sulfuro de cerio, sulfuro de cadmio, sulfoselenidos de cadmio, ferrita de zinc, vanadato de bismuto, azul de Prusia, óxidos de metal mezclados, azo, azometina, metina, antraquinona, ftalocianina, perinona, perileno, dicetopirrololipirrol, tioindigo, tiazinindigo, dioxetina, iminoisoindolina, iminoisoindolinona, quinacridona, flavantrona, indantrona, antrapirimidina y pigmentos quinoxalona. Cuando se presentan, los pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o mezclas de los mismos descritos en la presente preferiblemente se presentan en una cantidad desde alrededor de 0.1 hasta alrededor de 45% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica.

La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente puede además comprender una o más ceras preferiblemente seleccionadas del grupo que consiste de ceras sintéticas, ceras de petróleo y ceras naturales. Preferiblemente una o más ceras están seleccionadas del grupo que consiste de ceras de amida, ceras de erucamida, ceras de parafina, ceras de polietileno, ceras de polipropileno,

ceras de fluorocarbono, ceras de politetrafluoroetileno, ceras de Fischer- Tropsch, fluidos de silicona, ceras de abeja, ceras de candelilla, ceras montanas, ceras de carnauba y mezclas de los mismos, más preferiblemente seleccionados del grupo que consiste de ceras de parafina, ceras de polietileno, ceras de fluorocarbono, ceras de politetrafluoroetileno, ceras de carnauba y mezclas de los mismos. Cuando se presentan, una o más ceras preferiblemente se presentan en una cantidad desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 5% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica.

Como se conoce por aquellos expertos en la técnica, la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente puede además comprender uno o más solventes y/o diluyentes.

La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente puede además comprender aditivos que incluyen, pero no se limitan a, uno o más de los siguientes componentes así como combinaciones de estos: co-iniciadores, agentes anti-sedimentación, agentes anti-espumantes, tensoactivos y otros auxiliares de procesamiento conocidos en el campo de tintas. Los aditivos descritos en la presente pueden estar presentes en las tintas offset de impresión húmeda curables de baja energía descritas en la presente en cantidades y en formas conocidas en la técnica, que incluyen en la forma de llamados nanomateriales donde al menos una de las dimensiones de las partículas está en el intervalo de 1 hasta 1000 nm.

La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente se prepara típicamente por un método que comprende una etapa de dispersar, mezclar y/o moler todos los ingredientes descritos en la presente, uno o más materiales legibles por máquina descritos en la presente, uno o más uno o más rellenos y/o diluyentes descritos en la presente, uno o más colorantes descritos en la presente cuando se presentan, los pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o mezclas de los mismos descritos en la presente cuando se presentan, una o más ceras descritas en la presente cuando se presentan, y uno o más aditivos cuando se presentan en la presencia de los compuestos de (met)acrilato descritos en la presente, formando así composiciones pastosas. Uno o más fotoiniciadores descritos en la presente se pueden agregar a la tinta ya sea durante la etapa de dispersar o mezclar todos los otros ingredientes o se pueden agregar en una etapa posterior.

Como se describe en la presente, el proceso descrito en la presente comprende una etapa de aplicar la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente por impresión offset o impresión tipográfica para formar un recubrimiento o capa, y curar el recubrimiento o capa con una lámpara UV (280 hasta 400 nm) en una dosis de al menos 50 mJ/cm², preferiblemente al menos 100 mJ/cm². Como se describe más adelante, la dosis se puede medir usando un radiómetro UV Power Puck® II de EIT, Inc., E.U.A.

El recubrimiento o capa hecha de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente es curado con UV con una lámpara UV LE preferiblemente seleccionada de Baldwin UV Ltd. Reino Unido, IST METZ GmbH Alemania o Dr. Hönle AG, Alemania.

Con objeto de ganar una mejor distinción de la reactividad de fotoiniciadores probados y para investigar la cinética de la reacción como una función de la dosis, la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente se curó en dos dosis de 100 mJ/cm² (dosis industrial típica) y 50 mJ/cm² con una lámpara UV-LE al variar la velocidad de la cinta de transporte.

El proceso descrito en la presente es particularmente adecuado para producir una característica de seguridad en un sustrato que está adecuado como sustrato para un documento de seguridad. De acuerdo a una realización preferida, la característica de seguridad se usa como impresión de fondo en el sustrato para posteriormente imprimirse o procesarse. Esto significa que en la parte superior de la característica de seguridad impresa por el proceso descrito en la presente, esto es la imagen, patrón o elemento gráfico que sirve para propósitos de autenticación, las características de seguridad adicionales o características de no seguridad se imprimen o aplican en uno o más impresión adicional o aplicando recorridos y la característica de seguridad impresa por el proceso descrito en la presente y la seguridad adicional o características de no seguridad se traslapa.

Ejemplos típicos de sustrato incluyen sin limitación sustratos basados en fibra, preferiblemente sustratos basados en fibras celulósicas tales como papel, materiales que contienen papel, sustratos basados en polímero, materiales compuestos (por ejemplo sustratos obtenidos por la laminación de capas de papel y películas de polímero), metales o materiales metalizados, anteojos, cerámicas y combinaciones de los mismos. Ejemplos típicos de sustratos basados en polímero son sustratos hechos de homo y copolímeros basados en etileno o propileno tales como polipropileno (PP) y polietileno (PE), policarbonato (PC), cloruro de polivinilo (PVC) y tereftalato de polietileno (PET). Ejemplos típicos de materiales compuestos incluyen sin limitación estructuras multicapa (por ejemplo laminados) de al menos una capa de papel y al menos una película de polímero, que incluye polímeros tales como aquellos descritos anteriormente, así como sustratos como papel basados en mezclas de fibras celulósicas y fibras de polímero sintético. En una realización preferida las características de seguridad se imprimen en un sustrato seleccionado de papeles offset y papeles fiduciarios. El papel offset es fabricado de celulosa de pasta de madera

con propiedades que hacen el papel adecuado para impresión offset, que incluye estabilidad dimensional, resistencia al rizado, alta resistencia superficial, una superficie libre de partículas extrañas y un alto nivel de resistencia a la penetración de humedad. Típicamente el peso base de papel offset es de 30 g/m² hasta 250 g/m², preferiblemente de 50 g/m² hasta 150 g/m².

El papel fiduciario (también se conoce en la técnica como papel de seguridad) es fabricado de celulosa de pulpa de algodón, libre de lignina. Comparadas con papeles offset, las propiedades adicionales de papeles fiduciarios incluyen resistencia mecánica mejorada (especialmente resistencia a desgarre y desgaste), resistencia a ensuciar y tratamiento contra degradación por micro-organismos (bacterias, virus y hongos). La resistencia mecánica de papeles fiduciarios se puede mejorar por la introducción en la pulpa de papel (basado en algodón) de fibras sintéticas, y el desempeño anti-mancha se puede mejorar por recubrimiento o impresión de una capa polimérica anti-tierra antes de imprimir o aplicar las características de seguridad del billete de banco. Generalmente, el tratamiento con biocidas se combina con el tratamiento anti-tierra. Típicamente, el papel fiduciario tiene un peso base de 50 hasta 150 g/m², preferiblemente de 80 hasta 120 g/m².

Además, el uso de papel fiduciario en lugar de papel offset agrega un elemento adicional de protección anti-falsificación, ya que el papel fiduciario se fabrica en máquinas especiales para fabricar papel que están únicamente disponibles para fabricantes de papel de seguridad, y dado que la cadena de suministro está protegida tal como para evitar que el papel fiduciario sea desviado a falsificadores.

El término "documento de seguridad" se refiere a un documento que tiene un valor tal como para que sea potencialmente responsable de intentos en falsificación o reproducción ilegal y que normalmente está protegido contra falsificación o fraude por una o más características de seguridad. Ejemplos de documentos de seguridad incluyen sin limitación documentos de valor y valor de bienes comerciales. Ejemplo típico de documentos de valor incluyen sin limitación billetes, escrituras, boletos, cheques, vales, sellos fiscales y etiquetas de impuestos, acuerdos y similares, documentos de identidad tales como pasaportes, tarjetas de identidad, visas, tarjetas bancarias, tarjetas de crédito, tarjetas de transacciones, documentos de acceso, insignias de seguridad, boletos de entrada, boletos de transporte o títulos, y similares.

El término "buen valor comercial" se refiere a material de envase, en particular para la industria farmacéutica, cosmética, electrónica o alimentaria que puede comprender una o más características de seguridad con objeto de garantizar que el contenido del envase es genuino, como por ejemplo fármacos genuinos. Ejemplo de este material de envase incluye sin limitación etiquetas tales como etiquetas de marca de autenticación, banderolas de impuestos, etiquetas de evidencia de manipulación y sellos. El documento de seguridad descrito en la presente puede además comprender una o más capas adicionales o recubrimientos ya sea abajo o en la parte superior de la característica de seguridad descrita en la presente. En caso de que la adherencia entre el sustrato y la característica de seguridad descrita en la presente sea insuficiente, por ejemplo, debido al material de sustrato, una irregularidad de la superficie o una falta de homogeneidad de la superficie, una capa adicional, recubrimiento o un imprimador entre el sustrato y la característica de seguridad se podría aplicar como se conoce por aquellos expertos en la técnica.

Con el objetivo de incrementar además el nivel de seguridad y la resistencia contra la falsificación y reproducción ilegal de documentos de seguridad, el sustrato puede contener marcas de agua, hilos de seguridad, fibras, planchetas, compuestos luminiscentes, ventanas, láminas, calcomanías, recubrimientos y combinaciones de los mismos.

El sustrato descrito en la presente, en el cual la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente se aplica, puede consistir de una parte intrínseca de un documento de seguridad, o alternativamente, la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente se aplica sobre un sustrato auxiliar tal como por ejemplo un hilo de seguridad, banda de seguridad, una lámina, una calcomanía o una etiqueta y por consiguiente transferir a un documento de seguridad en una etapa separada.

También se describen en la presente usos de uno o más fotoiniciadores descritos en la presente para producir la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica descrita en la presente, tal tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica siendo adecuada para imprimir una característica de seguridad en un documento de seguridad.

EJEMPLO

La presente invención se describe ahora en más detalles con referencia a ejemplos no limitantes. Los ejemplos abajo proporcionan más detalles para la preparación de tintas de impresión radicalmente curables de baja energía y el uso de los fotoiniciadores de acuerdo a la invención y datos comparativos.

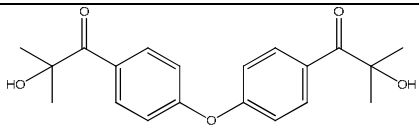
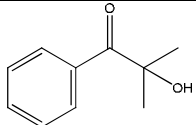
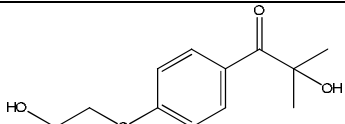
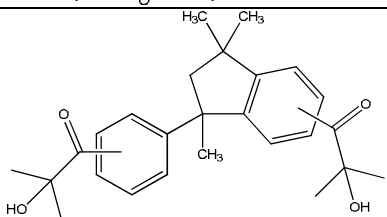
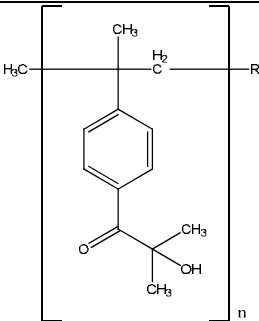
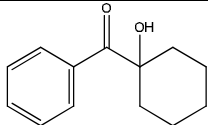
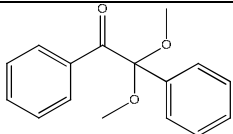
Las dosis de irradiación se determinaron al usar un dispositivo Power Puck® II. La fuente de irradiación (lámpara de presión media de mercurio LE) se encendió. El dispositivo Power Puck® II se colocó en la cinta del aparato de irradiación diseñado para recibir las muestras a irradiar. El Power Puck® se irradió con la fuente de irradiación en

diferente velocidad de la cinta. La dosis se obtuvo al sumar la dosis de los UVA, UVB y UVC medidos del Power Puck® II. Los siguientes valores se obtuvieron con una lámpara HUV tipo J (Baldwin, lámpara libre de Ozono J7804045): 50 mJ/cm² en 100 m/min, 100 mJ/cm² en 50 m/min.

5 **Influencia del fotoiniciador en la blancura de una capa impresa y curada hecha de barnices de prueba radicalmente curables**

Los barnices de prueba de blancura radicalmente curables de la Tabla 2 se prepararon con objeto de evaluar la influencia de los fotoiniciadores probados descritos en la Tabla 1 en la blancura (expresado en grados Berger) de la capa de barniz de prueba impresa después del curado UV.

Tabla 1: fotoiniciadores

Número de Fotoiniciador	Nombre del Fotoiniciador	Número de CAS	Estructura
P1	ESACURE® KIP 160 (Resinas IGM, previamente Lamberti)	[71868-15-0]	
P2	DAROCUR® 1173 (Resinas IGM, previamente BASF)	[7473-98-5]	
P3	IRGACURE® 2959 (Resinas IGM, previamente BASF)	[106797-53-9]	
P4	ESACURE® ONE (Resinas IGM)	[135452-42-5]	
P5	ESACURE® KIP 150 (Resinas IGM, previamente Lamberti)	-	
P6	IRGACURE® 184 (Resinas IGM, previamente BASF)	[947-19-3]	
P7	GENOCURE BDK (Rahn)	[24650-42-8]	

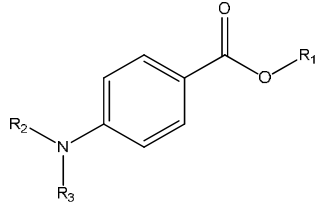
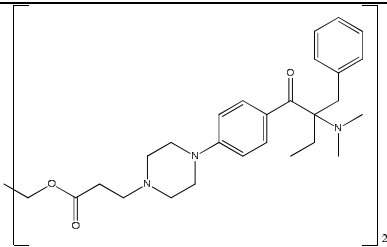
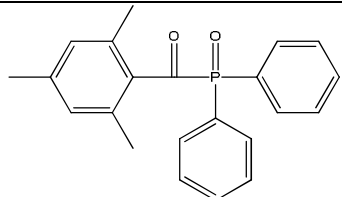
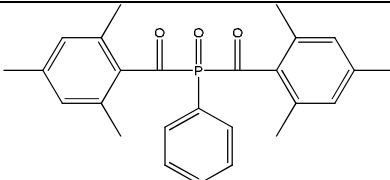
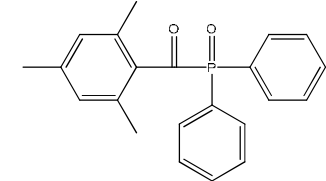
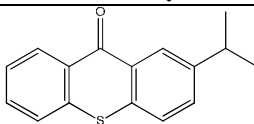
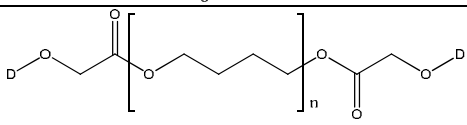
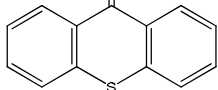
P8	GENOPOL AB-2 (Rahn)	-	Derivado polimérico de 
P9	OMNIPOL 910 (Resinas IGM)	[886463-10-1]	
P10	GENOCURE TPO (Rahn)	[75980-60-8]	
P11	IRGACURE® 819 (Resinas IGM, previamente BASF)	[162881-26-7]	
P12	GENOCURE LTM (Rahn)	-	Mezcla de fotoiniciadores que comprende 
P13	GENOCURE ITX (Rahn)	[5495-84-1]	
P14	OMNIPOL TX (Resinas IGM)	[813452-37-8]	 Con D = 
P15	GENOPOL TX-2 (Rahn)	-	desconocida

Tabla 2: Barnices de prueba de blancura transparentes radicalmente curables (evaluación de blancura)

Ingredientes	% en peso
Triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) (Monómero UV) (Allnex)	63,05
Laropal® A 81 (Resina) (BASF)	33,95
Fotoiniciador de la Tabla 1 (Fotoiniciador)	3

Preparación de los barnices de prueba de blancura radicalmente curables de la Tabla 2

Los barnices de prueba de blancura transparentes radicalmente curables se prepararon independientemente al mezclar los ingredientes descritos en la Tabla 2, excepto el fotoiniciador con un mezclador IKA T ULTRA TURRAX hasta que la temperatura de la mezcla alcanzó 60-65°C.

- 5 Los fotoiniciadores se agregaron independientemente y las mezclas resultantes se dispersaron independientemente con un Speedmixer DAC 150 durante tres minutos, moliendo en un molino Loher (3 x 50 vueltas con un peso de 7,5 kg) y dispersaron nuevamente con un Speedmixer DAC 150 durante tres minutos.

Método de Impresión y Curado

- 10 Los barnices de prueba de blancura transparentes radicalmente curables se imprimieron independientemente en un sustrato (papel fiduciario, Papierfabrik Louisenthal GmbH) en un Prüfbau a 800 N, para obtener una capa de impresión. Los barnices de prueba de blancura transparentes radicalmente curables independientemente se curaron y se secaron con una lámpara de Hg (Aktiprint Mini 18.2) en una velocidad de cinta de 10 m/min para formar capas de barniz de prueba impresas y curadas. La cantidad exacta de las capas de barniz de prueba impresas y curadas se calculó para cada muestra al pesar el sustrato antes y después de imprimir. El peso de las capas de barniz de prueba impresas y curadas de todas las muestras fue $2 \text{ g/m}^2 \pm 3\%$.

- 20 Los sustratos que llevan la capa de barniz de prueba impresa y curada se mantuvieron en la oscuridad durante cinco días y la blancura de tales muestras independientemente y posteriormente se midió con un espectrofotómetro DC45: el valor de blancura del sustrato (valor promedio de tres mediciones) se sustrajo del valor de blancura de la capa de barniz de prueba impresa y curada (valor promedio de tres mediciones). Los valores negativos más grandes indicaron un amarillamiento más fuerte de las capas de barniz de prueba e impresas. La blancura de cada muestra se proporciona en la Tabla 4.

25 **Influencia del fotoiniciador en la eficiencia de curado de una capa hecha de tintas de impresión offset fluorescentes negras radicalmente curables**

- 30 Las tintas de impresión offset fluorescentes negras radicalmente curables de la Tabla 3 se prepararon con objeto de evaluar la influencia de los fotoiniciadores de la Tabla 1 en el curado de tales tintas. El desempeño de curado de cada fotoiniciador se evaluó por una prueba de contrapresión.

Tabla 3. Tintas de impresión offset fluorescentes negras radicalmente curables

Ingredientes	% en peso
EBECRYL® 811 (acrilato de poliéster, oligómero) (Allnex)	38,5
EBECRYL® 1606 (bisfenol A epoxi diacrilato diluido con 20-25% de trimetilolpropano triacrilato monómero) (Allnex)	25,41
EBECRYL® 150 (bisfenol A diacrilato oligómero etoxilado) (Allnex)	11,55
MIRAMER M4004 (Monómero de tetraacrilato etoxilado de pentaeritritol) (Rahn)	3
FLORSTAB UV 1 (cobre (II) dimetil-ditiocarbamato, estabilizador UV) (Kromatech)	1,54
SHAMROCK WAX S394 N1 (cera de Polietileno) (Shamrock)	0,5
FINTALC M03 (Talco (Mg-Silicato), relleno) (Grolman)	0,5
BENTONE 34 (derivado orgánico de una arcilla de bentonita, relleno) (Elementis)	0,5
AEROSIL® 200 (sílice pirógena, extensor,) (Evonik)	0,5
Amarillo CD 382 Lumilux® (derivado de ácido salicílico, pigmento luminiscente) (Materiales de Especialidad Honeywell)	3
Verde CD 394 Lumilux® (derivado de chinazolinon, pigmento luminiscente) (Materiales de Especialidad Honeywell)	3
Negro de carbono 4A (pigmento negro, pigmento absorbente de IR) (Orion)	7
Genocure EHA (2-etilhexil-4-dimetilaminobenzoato, Co-iniciador I) (Rahn)	2
Fotoiniciador de la Tabla 1	3

35 **Preparación de las tintas de impresión offset fluorescentes negras radicalmente curables de la Tabla 3**

- 40 Las tintas de impresión offset fluorescentes negras radicalmente curables se prepararon independientemente al mezclar con el SpeedMixer™ (DAC 150 SP CM31 de Hauschild Engineering) a temperatura ambiente los ingredientes enlistados en la Tabla 3, excepto los fotoiniciadores. Las pastas resultantes independientemente se molieron en un molino de tres rodillos SDY300 en tres pasos (un primer paso en una presión de 5 bares, un segundo y tercer paso en una presión de 11 bares).

- 45 Los fotoiniciadores se agregaron independientemente a las pastas obtenidas como se describe en la presente y las tintas así obtenidas se mezclaron en un SpeedMixer™ (DAC 150 SP CM31 de Hauschild Engineering) en una

velocidad de 2500 rpm durante tres minutos a temperatura ambiente, moliendo en un molino Loher (3 x 50 vueltas con un peso de 7,5 kg), y mezclando nuevamente con el SpeedMixer™ durante tres minutos.

- 5 La viscosidad de las tintas de impresión offset fluorescentes negras radicalmente curables de la Tabla 2 se midió a 40°C y 1000 s⁻¹ en un Haake Roto-Visco RV1 con un cono 2 cm 0,5°, incremento de velocidad lineal 0-1000 seg⁻¹ en 30 segundos y se proporcionan en la Tabla 4.

Método de Impresión y Curado

- 10 Las tintas de impresión offset fluorescentes negras radicalmente curables se imprimieron independientemente como un patrón (4,5 cm x 23 cm) en un sustrato Guardian® (Innovia) usando un Prüfbau en una presión de 1000 N (T = 22°C, humedad relativa = 54%). Los patrones se dividieron en tres partes y cada muestra se secó bajo dos diferentes dosis de irradiación para evaluar el desempeño de curado del fotoiniciador usando una lámpara HUV tipo J (Baldwin, Lámpara libre de Ozono J7804045). La velocidad de cinta del secador de curado se seleccionó de acuerdo a las diferentes dosis probadas como se midió con un radiómetro UV Power Puck® II de EIT, Inc., E.U.A.: 100 m/min para una dosis de 50 mJ/cm², 50 m/min para una dosis de 100 mJ/cm². Las dos dosis se seleccionaron tal como para discriminar la diferente reactividad de los fotoiniciadores probados y para investigar la cinética de la reacción como una función de la dosis.

20 Prueba de curado por contrapresión

- 25 Para cada muestra, una prueba de secado se llevó a cabo al formar un montaje que consiste de una hoja del sustrato que lleva la capa de tinta impresa y curada y una hoja en blanco fiduciaria colocada en la parte superior de tal sustrato que lleva la capa de tinta impresa y curada y al presentar el montaje así formado a una contrapresión de 3,4 bares a 80°C con un ORMAG Intaglio Proof Press. El sustrato que lleva la capa de tinta impresa y curada y la hoja en blanco fiduciaria se separaron y la densidad óptica de la hoja en blanco fiduciaria se comprobó para la transferencia de tinta.

- 30 La densidad óptica medida (Techkon SpectroDens Advanced, ISO 5-3 status E, Techkon GmbH Alemania) de la prueba de contrapresión en la hoja en blanco fiduciaria después de entrar en contacto con la capa de tinta no curada en el sustrato Guardian® se define como 0% de cura. La densidad óptica medida de la hoja en blanco fiduciaria se define como 100% de cura (sin relieve). La densidad óptica medida de cada muestra en las diferentes dosis de irradiación se proporciona en la Tabla 4.

- 35 La Tabla 5 proporciona un resumen de todos los resultados.

Tabla 4: resultados de prueba de blancura y resultados de pruebas de curado

Ejemplo	Número de Fotoiniciador	Δ Blancura / (grado Berger) de los barnices de prueba de blancura radicalmente curables de la Tabla 2	Viscosidad / (Pa·s) de las tintas fluorescentes negras radicalmente curables de la Tabla 3	Resultados de la prueba de contrapresión en dos dosis de irradiación ^[a] / (%)	
				50 mJ/cm ²	100 mJ/cm ² ^[b]
E1	P1	-2,43	3,72	73	95
C1	P2	-1,20	2,76	9	9
C2	P3	-2,26	3,56	4	2
C3	P4	-2,19	3,99	45	60
C4	P5	-1,24	4,11	18	52
C5	P6	-1,06	3,13	2	4
C6	P7	-1,27	3,31	30	30
C7	P8	-2,30	3,81	7	7
C8	P9	-10,91	4,63	83	78
C9	P10	-1,45	3,88	56	61

C10	P11	-1,67	3,90	68	77
C11	P12	-1,25	3,10	14	14
C12	P13	-4,31	3,33	62	66
C13	P14	-7,82	3,96	46	47
C14	P15	-4,19	4,02	23	30

a) Margen de error: +/- 5%.

b) 100 mJ/cm² corresponde a una dosis industrial típica.

5

Tabla 5: resumen de los resultados

Ejemplo	Número de Fotoiniciador	Nombre de Fotoiniciador	Δ Blancura	Contrapresión
E1	P1	ESACURE® KIP 160	+	++
C1	P2	DAROCUR® 1173	++	--
C2	P3	IRGACURE® 2959	+	--
C3	P4	ESACURE® ONE	+	+
C4	P5	ESACURE® KIP 150	++	+
C5	P6	IRGACURE® 184	++	--
C6	P7	GENOCURE BDK	++	-
C7	P8	GENOPOL AB-2	+	--
C8	P9	OMNIPOL 910	--	++
C9	P10	GENOCURE TPO	++	+
C10	P11	IRGACURE® 819	++	+
C11	P12	GENOCURE LTM	++	--
C12	P13	GENOCURE ITX	-	+
C13	P14	OMNIPOL TX	--	-
C14	P15	GENOPOL TX-2	-	-

Como se muestra en las Tablas 4 y 5, el fotoiniciador P1 (usado en E1) lleva a buenos resultados no únicamente en pruebas de blancura sino también en pruebas de contrapresión incluso a dosis de irradiación muy bajas (50 mJ/cm²). Considerando que las tintas que comprenden los fotoiniciadores P9 (usados en C8) y P11 (usados en C12), respectivamente, llevan a buenos resultados en términos de desempeño de curado en una dosis de irradiación baja (a 50 mJ/cm²), un incremento de la dosis hasta 100 mJ/cm² no resultó en un incremento del desempeño de curado a un nivel comparable con E1. Además, el fotoiniciador P9 (usado en C8) exhibió un desempeño muy pobre en términos de blancura. Todos los ejemplos P2-P8 y P12-P15 comparativos resultaron en ya sea desempeño amarillento negativo (grandes valores negativos en prueba de blancura) y/o pobre desempeño de curado.

10

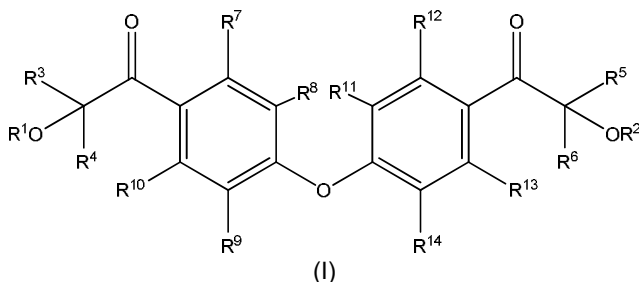
15

REIVINDICACIONES

1. Una tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica que tiene una viscosidad en el intervalo de 2,5 hasta de 25 Pa s a 40°C y 1000 s⁻¹ para imprimir una característica de seguridad en un sustrato o documento de seguridad, la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica, que comprende:

i) desde 10% en peso hasta de 80% en peso de compuestos de (met)acrilato radicalmente curables;

ii) desde 1% en peso hasta de 20% en peso de uno o más fotoiniciadores de la fórmula (I):



en donde

R¹, R² son idénticos o diferentes uno del otro y están seleccionados del grupo que consiste de hidrógeno, alquilos C₁-C₄ y Si(R¹⁵)₃; preferiblemente seleccionados del grupo que consiste de hidrógeno y alquilos C₁-C₄, y más preferiblemente hidrógeno;

R³, R⁴, R⁵, R⁶ son idénticos o diferentes uno del otro y están seleccionados del grupo que consiste de hidrógeno y alquilos C₁-C₄, preferiblemente alquilos C₁-C₄, y más preferiblemente metilos;

R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ son idénticos o diferentes uno del otro y están seleccionados del grupo que consiste de hidrógeno, alquilos C₁-C₄ y halógenos, preferiblemente del grupo que consiste de hidrógeno y alquilos C₁-C₄, y más preferiblemente hidrógeno; y

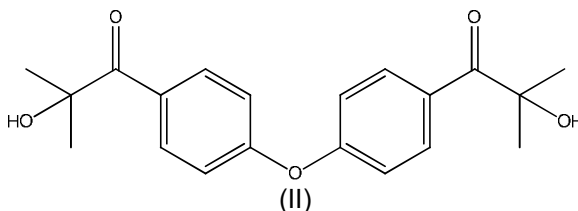
R¹⁵ está seleccionado del grupo que consiste de alquilos C₁-C₄, fenilo, hidroxialquilos C₁-C₄ y cicloalquilos C₅-C₈;

iii) desde 1% en peso hasta de 60% en peso de uno o más materiales legibles por máquina seleccionados del grupo que consiste de materiales luminiscentes, materiales magnéticos, materiales absorbentes de IR y mezclas de los mismos; y

iv) desde 0,5% en peso hasta de 20% en peso de uno o más rellenos y/o diluyentes,

los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica.

2. La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica de conformidad con la reivindicación 1, en donde al menos uno de uno o más fotoiniciadores es de la fórmula (II):



3. La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica de conformidad con las reivindicaciones 1 o 2, en donde uno o más rellenos y/o diluyentes están seleccionados del grupo que consiste de carbonatos, sílices, talcos, arcillas y mezclas de los mismos.

4. La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los compuestos de (met)acrilato radicalmente curables consisten de uno o más oligómeros de (met)acrilato radicalmente curables y uno o más monómeros de (met)acrilato radicalmente curables.

5. La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende a) uno o más colorantes y/o b) pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o mezclas de los mismos.
- 5 6. La tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende una o más ceras seleccionadas del grupo que consiste de ceras de parafina, ceras de polietileno, ceras de fluorocarbono, ceras de politetrafluoroetileno, ceras de carnauba y mezclas de los mismos.
- 10 7. Un proceso para imprimir una característica de seguridad en un sustrato por un proceso de impresión offset o tipográfica, que comprende las etapas de:
- a) aplicar la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica enumerada en una de cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 6 por impresión offset o impresión tipográfica para formar un
- 15 recubrimiento o capa, y
- b) curado del recubrimiento o capa con una lámpara UV (280 hasta 400 nm) en una dosis de al menos 50 mJ/cm², preferiblemente al menos 100 mJ/cm².
- 20 8. Un uso de uno o más fotoiniciadores enumerados en una de cualesquiera de la reivindicación 1 hasta 5 en una cantidad desde 1% en peso hasta de 20% en peso para producir una tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica que tiene una viscosidad en el intervalo de 2,5 hasta de 25 Pa s a 40°C y 1000 s⁻¹, la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica siendo adecuada para imprimir una característica de seguridad en un documento de seguridad, la tinta de impresión offset
- 25 radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica comprende:
- i) desde 10% en peso hasta de 80% en peso de compuestos de (met)acrilato radicalmente curables;
- ii) desde 1% en peso hasta de 60% en peso de uno o más materiales legibles por máquina seleccionados del grupo que consiste de materiales luminiscentes, materiales magnéticos, materiales absorbentes de IR y mezclas de los
- 30 mismos; y
- iii) desde 0,5% en peso hasta de 20% en peso de uno o más rellenos y/o diluyentes,
- 35 los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica.
9. Una característica de seguridad, que comprende un recubrimiento o una capa hecha de la tinta de impresión offset radicalmente curable de baja energía o de impresión tipográfica de conformidad con cualquiera de las
- 40 reivindicaciones 1 hasta 6.
10. Un documento de seguridad, que comprende una o más características de seguridad de conformidad con la reivindicación 9.