



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 630**

51 Int. Cl.:

C09D 11/10 (2006.01)

B41M 1/10 (2006.01)

B42D 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **01112378 .3**

96 Fecha de presentación : **21.05.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1260563**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.11.2002**

54 Título: **Tinta intaglio de secado ultravioleta.**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.03.2007**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **14.10.2011**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **14.10.2011**

73 Titular/es: **SICPA HOLDING S.A.**
Avenue de Florissant 41
1008 Prilly, ES

72 Inventor/es: **Veya, Patrick;**
Amrein, Olivier y
Christinat, Alexia

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 267 630 T5

DESCRIPCIÓN

Tinta intaglio de secado ultravioleta

5 La presente invención hace referencia a la composición de una tinta intaglio, un método de fabricación y aplicación de dicha formulación, un uso de la misma en un proceso de impresión al intaglio, con un método de precipitación de la solución de limpieza resultante, así como un documento de seguridad realizado por impresión intaglio utilizando esta tinta. La referida formulación consta de componentes polimerizables vía una reacción que involucra radicales y es iniciada con un haz de radiación electromagnética o de electrones. Dicha tinta presenta adicionalmente una dispersabilidad adecuada en soluciones de lavado de hidróxido de sodio a baja concentración.

10 La impresión de documentos de seguridad requiere una calidad excepcional y medidas particulares para prevenir la falsificación y alteración de los documentos impresos.

15 Los documentos de seguridad se imprimen preferentemente mediante el proceso de impresión intaglio. El término "impresión intaglio", tal como se utiliza en ésta aplicación, debe aplicarse al proceso de impresión conocido entre los expertos en el arte como "de matriz de acero grabada" o "de placa de cobre". Las placas de impresión empleadas aquí son usualmente cromadas, placas de níquel grabadas o cilindros fabricados mediante la replica galvánica de una placa de cobre original a menudo grabada manualmente. Lo que sigue no debe aplicarse al, también popular, proceso de impresión conocido como rotograbado o grabado, el cual se basa en un tipo de tinta diferente.

20 En la impresión rotativa con matriz de acero grabada, un cilindro de acero grabado con el patrón o imagen que se desea imprimir, es impregnado de tinta mediante uno o más cilindros plantilla entintadores los cuales transfieren a éste un patrón de tintas de diferentes colores. Después del proceso de entintado se retira cualquier exceso de tinta de la superficie del cilindro impresor mediante la utilización de un cilindro limpiador rotativo recubierto con un plastisol. La tinta depositada en el grabado es transferida, mediante presión, al sustrato que va a ser impreso el cual puede ser papel o material plástico en forma de hoja o de rollo. El cilindro de limpieza es a su vez limpiado continuamente, utilizando para ello una solución acuosa diluida de hidróxido de sodio como medio emulsificante del exceso de tinta retirado, un mecanismo de limpieza papel/cálico o un solvente orgánico como el tricloroetileno. Estas etapas del proceso, así como las máquinas utilizadas para la impresión por matriz de acero grabada son conocidas por los expertos en el arte.

Las tintas para la impresión de documentos de seguridad mediante el método de matriz de acero grabada, sobre las láminas actualmente empleadas o imprentas intaglio alimentadas con rollo, tienen que satisfacer los siguientes requerimientos:

- 30 - Correctas propiedades reológicas al momento de la transferencia de la tinta al cilindro de impresión en el momento de imprimir (reología).
- Habilidad para ser fácil y cuantitativamente removida de las áreas de no impresión de la superficie de la matriz impresora (lavabilidad).
- 35 - Facilidad de limpieza del cilindro limpiador con una solución que contenga 0,1 a 1 % de soda cáustica y una concentración similar de un detergente, o aún con agua pura (detergencia);
- Estabilidad de la tinta antes de la impresión, en los rollos entintadores, hasta el momento mismo de la impresión;
- 40 - Características de formación de película tales que permitan la manipulación adicional de hojas o rollos con películas impresas de espesores de hasta 200 micras, por tardar 24 horas después de la impresión o, preferentemente, inmediatamente después de ésta.
- 45 - Propiedades no correlativas al offset: En el caso de impresión continua sobre rollo a velocidades de hasta 150 m/minuto, se hace obligatorio el rebobinado inmediato del sustrato impreso. La formulación de la tinta tiene que asegurar que no ocurra transferencia de ésta desde la superficie impresa a la contracara del sustrato enrollado el cual está en contacto con ésta. En el caso de máquinas de impresión de rollos equipadas con mecanismos de secado mediante aire caliente (como las suministradas, por ejemplo, por TEC-Systems, W.R. Grace & Co.), se requiere soportar velocidades de impresión de hasta 150 m/minuto utilizando profundidades de grabado de hasta 200 micras. En imprentas alimentadas por hojas, 500 a 10.000, dependiendo del sustrato de impresión en particular y de la profundidad de los grabados, éstas tienen que ser apiladas antes de la impresión sin necesidad de colocar hojas protectoras entre ellas;
- 50 - Sobresaliente resistencia química y mecánica de la impresión de acuerdo con las especificaciones de la INTERPOL presentadas en la V Conferencia Internacional sobre Moneda y Falsificación en 1969, o a los métodos

de prueba de la Agencia de Grabado e Impresión (Bureau of Engraving and Printing) tal como se encuentran en la norma BEP-88-214 (TN) sección M5;

- Aceptables propiedades toxicológicas y ambientales.

5 Como es sabido en el arte de la impresión, el sustrato impreso generalmente tiene que ser secado antes de poder continuar con el proceso para, además, alcanzar las propiedades de resistencia del producto final requeridas.

10 Como es bien conocido por los expertos en el arte de la impresión, mediante el término "secado" se hace referencia a tres mecanismos diferentes. Dos procesos de secado meramente físicos se refieren a la evaporación de solventes volátiles desde la tinta impresa dejando sobre la superficie su resina sólida y los componentes de sus pigmentos, y a la resorción (absorción) de solventes no volátiles de la tinta por parte del sustrato. Un tercer proceso de secado, llamado también endurecimiento o curado, se refiere a la transformación de una composición líquida a un estado sólido mediante una polimerización química o reacción de entrecruzamiento. Uno o más de estos procesos puede estar implicado en el secado de una misma tinta de impresión en particular y la impresora generalmente no hace diferencia entre el secado físico y el químico.

15 Las tintas de intaglio usualmente son curadas mediante una reacción de oxidación. Este es un método de secado más bien lento y los documentos impresos y apilados como hojas usualmente no pueden continuar siendo procesados hasta no cumplir un periodo de secado que puede ser de uno a varios días.

20 El curado de tintas de impresión mediante radiación UV es conocido y ampliamente utilizado en el arte de la impresión. El curado por UV permite un rápido, casi instantáneo, secado de la película que contiene la tinta de impresión con lo cual abre el camino a velocidades de producción mayores. La reacción de curado químico es iniciada en la mayoría de los casos por radicales creados por radiación UV. Para obtener una sensibilidad suficiente a ésta radiación es necesario incorporar un fotoiniciador a la tinta de impresión el cual es descompuesto bajo la influencia de los rayos UV formando radicales libres, los cuales a su vez inician la reacción de curado.

25 En la FR 2274669 se describe una tinta de impresión intaglio basada en un barniz (aglomerante) basado a su vez en aceite de tung y ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados los cuales pueden ser curados por la radiación UV en presencia de oxígeno. Debido al tipo de compuestos químicos utilizados, la velocidad de curado (polimerización) de esta clase de aglomerante es más bien baja requiriendo así un periodo de tiempo largo para completarse la reacción. Se describe aún más esta tinta intaglio como poseedora de la capacidad de formar dispersiones en soluciones alcalinas cáusticas donde la concentración del compuesto alcalino usualmente oscila entre 0,5 a 2 % en peso. Para promover la dispersión en la solución limpiadora se tiene que adicionar moléculas que tengan actividad sobre la tensión superficial (tensioactivos) como aceite de ricino sulfonado o lauril sulfato de sodio.

30 En la EP 432093 se describe otra tinta de intaglio que puede ser dispersa en solución alcalina cáustica. El rango de concentración de la solución alcalina es el mismo que el mencionado en la anterior patente. Dicha tinta cura con radiación UV vía un proceso de polimerización catiónica. Sin embargo, los fotoiniciadores propuestos representan riesgos toxicológicos ya que contienen elementos químicos tales como As, Sb o F respectivamente.

35 En las patentes GB-2311787 A, EP 0813976 A y GB-2357514 A se describen tintas para un proceso de impresión por serigrafía y para uno manual respectivamente. Estos son procesos de impresión que requieren tintas de baja viscosidad y que por lo tanto no se pueden comparar con el proceso de impresión con tinta intaglio de la presente aplicación. Las tintas descritas allí contienen una cantidad relativamente grande de agua (al menos entre el 10 y 50%) puesto que las tintas en cuestión son dispersadas en ella antes de efectuarse la impresión con el fin de que alcancen las bajas viscosidades requeridas por los respectivos procesos de impresión.

40 En el documento WO 99/10409 se describe una tinta de impresión para uso en prensas manuales o litografía, particularmente los compuestos a partir de los cuales se obtiene ésta. Estos son procesos de impresión muy diferentes de la impresión al intaglio.

45 Es un objeto de la presente invención el superar los problemas del arte previo, en particular revelando la composición de una tinta intaglio que puede ser curada fácil y completamente, que para el tratamiento post lavado durante el proceso de impresión requiere compuestos más amigables con el medio ambiente y que no contiene aditivos problemáticos desde el punto de vista toxicológico. Una propiedad adicional de la tinta intaglio revelada es su hidrosolubilidad y una vía simple, rápida y económica de precipitar la tinta disuelta a partir de la solución lavadora.

50 Otro objeto de la presente invención es el de proveer tintas para la impresión de documentos de seguridad mediante el proceso de matriz de acero grabada, que sean curables mediante radiación UV o visible de onda corta. Un objetivo adicional de la invención es el de proveer una tinta de impresión que posea una hidrosolubilidad mejorada con respecto a las tintas de impresión conocidas. Otro objetivo más de la invención es el de suministrar una tinta de impresión que cure por UV basada en compuestos fotoiniciadores de baja toxicidad.

Estos y otros objetivos se logran con la invención de acuerdo con las reivindicaciones independientes.

La tinta de impresión de la presente invención para el proceso de impresión al intaglio incluye un aglutinante seleccionado de un grupo de oligómeros tipo acrilato hidrosolubles o diluibles con agua. De acuerdo con la invención los oligómeros uretanoacrilato y epoxiacrilato son los preferentes puesto que estos productos están comercialmente disponibles o son de preparación fácil a partir de productos comerciales. Los uretanoacrilatos pueden ser preparados a partir de polioles hidrosolubles o hidrofílicos (polioles etoxilados tales como el trimetilolpropano etoxilado comercializado por Perstop Speciality Chemicals, Suecia) y el 2-hidroxiethylacrilato o monoacrilatos etoxilados (tal como el polietileno o los monoacrilatos polipropilenglicol, di-isomero suministrado por Laporte Performance Chemicals, Reino Unido) los cuales son injertados a los polioles hidrosolubles utilizando di-isocianatos (di-isocianato de tolueno TDI, hexano-1,6 di isocianato HDDI, isoforona di-isocianato IPDI, etc).

Los epoxiacrilatos hidrosolubles pueden ser preparados a partir de di- o triglicidil éteres etoxilados (tales como polietileno o éteres diglicidil polipropilenglicol, por ejemplo dietilenglicol diglicidil éter suministrado por Sigma-Aldrich, polioxipropileno di y triglicidil éteres, Eupox suministrado por Witco y, por ejemplo, el triglicidil éter basado en el trimetilol propano 9-etoxilado, Grilonit V51-56, suministrado por EMS Chemie, Suiza) mediante la adición de ácido acrílico utilizando un procedimiento estándar.

Oligómeros alternativos que pueden ser utilizados son los poliésteres acrilatos y los acrilatoacrilatos. Cada oligómero contiene grupos funcionales acrilato reactivos y dos o más unidades que se repiten y que separan a estos grupos funcionales. El término "oligómero" se emplea para designar moléculas obtenidas enlazando químicamente dos o más unidades reactivas (monómeros), donde el número de dichas unidades es aún relativamente pequeño. Los oligómeros son el estadio intermedio entre los monómeros y el polímero final. Presentan un peso molecular que es superior al del monómero pero inferior al M_w del polímero final resultante. Los monómeros acrilato son moléculas que contienen un grupo acrilato reactivo ($R_1R_2C=CR_3-CO-OR_0$) (siendo R_0 , ya sea un residuo orgánico, un átomo de hidrógeno o una carga negativa). Los oligómeros acrilato son productos de mayor peso molecular que resultan del entrecruzamiento, a través de un doble enlace, de dos o más monómeros acrilato.

Los monómeros, que tienen baja viscosidad, se describen también como diluyentes reactivos debido a que presentan la capacidad de reducir la viscosidad de un oligómero o pre-polímero a la vez que se incorporan a la estructura de la película final curada. Los aglutinantes o resinas, que esencialmente son polímeros de peso molecular medio a bajo y de origen natural o sintético, se utilizan en la formulación de tintas y recubrimientos con el fin de "pegar" aditivos funcionales deseados, tales como los pigmentos, a un sustrato y/o producir un recubrimiento entrecruzado de mayor peso molecular que suministre propiedades y apariencia deseadas.

Los oligómeros o pre-polímeros que curan mediante radiación tienen peso molecular muy inferior al de las resinas. Consisten en, como máximo, unas pocas unidades monoméricas repetidas las cuales, al interactuar con radiación incidente de suficiente energía se combinan ("polimerizan") para dar una estructura entrecruzada de alto peso molecular. Los términos "oligómero" y "pre-polímero" se utilizan generalmente en forma indistinta en el campo de la tecnología de tintas y recubrimientos que curan mediante radiación y se entiende que se diferencian del término "monómeros".

Hablando estrictamente, un monómero es una especie molecular capaz de formar enlaces químicos con el mismo tipo de moléculas o con otras similares dando como resultado cadenas, láminas o redes tridimensionales (polímeros) que pueden incluir entre unos pocos a un número muy grande de bloques monoméricos constituyentes. En el contexto de la presente invención, se entiende los monómeros como unidades moleculares que son polimerizables a través de los efectos de la radiación y que son general, pero no necesariamente, de peso molecular inferior a los oligómeros y pre-polímeros. Los monómeros presentan por lo general una viscosidad inferior a la de los oligómeros y pueden ser empleados como diluyentes reactivos para: disminuir la viscosidad de las formulaciones curables por radiación, mejorar la velocidad de curado e incrementar la densidad de los entrecruzamientos (Chemistry & Technology of UV & EB formulation for coatings, inks and paints, vol. 2, p. 31)

En el contexto de la presente revelación el término "hidrosoluble" significa que una cantidad de 5 g del compuesto referido es soluble en 95 ml de la solución limpiadora a una temperatura entre 20°C y 50°C. La correspondiente temperatura de punto de nube debe estar, ya sea por debajo de 20°C o por encima de 50°C. Las soluciones de lavado usuales para impresión intaglio incluyen soda cáustica en un rango de concentración entre 0,5 y 1,2%. Para las tintas intaglio de la presente invención, la concentración de la soda cáustica se encuentra entre 0% (agua pura) y 0,5%. La concentración de la tinta intaglio en la solución de lavado generalmente no excede del 5%. Los acrilatos hidrosolubles o diluibles con agua de la presente invención se seleccionan como se explicó anteriormente.

El grupo de acrilatos uretanos incluyen con notoriedad oligómeros tipo acrilato uretanos alifáticos, diacrilato uretanos alifáticos y acrilatos uretanos disponibles a través de diferentes distribuidores. El grupo de los epoxiacrilatos incluye oligómeros epoxiacrilato alifáticos, epoxidiacrilatos alifáticos y epoxiacrilatos, que son productos experimentales disponibles a través de Sicpa S.A., Francia, como se describe con anterioridad en este documento. El aglomerante puede ser también una mezcla de los anteriores grupos de oligómeros acrilatos. La utilización de compuestos

hidrosolubles o diluibles con agua reduce la cantidad de emulsificantes o tensoactivos requeridos para lograr una dispersabilidad adecuada de la tinta de impresión en soluciones acuosas.

Otro componente, opcional pero preferente, de las tintas intaglio son los monómeros seleccionados del grupo del polietilenglicol diacrilato (PEG) diluible con agua o monómeros poliol triacrilato polietoxilados, los cuales se utilizan para ajustar la viscosidad de la tinta de impresión al valor requerido. Los monómeros diacrilato PEG incluyen compuestos como los monómeros PEG-X diacrilato, donde X varía entre 200 y 700, los cuales se obtienen a través de diferentes distribuidores. Los monómeros poliol triacrilato (poli)etoxilados incluyen compuestos tales como el trimetilolpropano 7-etoxilado triacrilato (TMPTA), el TMPTA 14-etoxilado, el TMPTA 15-etoxilado, el TMPTA 20-etoxilado o el bisfenol-A diacrilato 15-etoxilado. La mayoría de los compuestos mencionados se consiguen comercialmente. No se debe entender que esta lista es completa y que limita el número de compuestos útiles en las clases mencionadas.

La viscosidad de la tinta depende entre otras cosas de su contenido detallado de agua, sus pigmentos, rellenos y otros componentes de la formulación. Sin embargo, existen limitaciones a las cantidades de cada una de estas sustancias con relación al proceso de impresión mismo y a las propiedades del impreso deseadas. Por ejemplo, en la impresión intaglio, un exceso en la cantidad de agua en la tinta es perjudicial debido a la alta presión que se genera durante la impresión.

Un componente adicional de la tinta de impresión es el fotoiniciador que se requiere para iniciar la reacción de polimerización del aglomerante descrito después de ser irradiado con radiación electromagnética o con un haz de electrones.

Otros componentes adicionales de la tinta de impresión son aditivos tales como los pigmentos que suministran el color, el material de relleno, los fotoestabilizadores, los emulsionantes, así como los aditivos especiales para propósitos de seguridad.

Un aspecto principal de la invención hace referencia al ajuste y control de la viscosidad de la tinta de impresión intaglio. La viscosidad de ésta se escoge entre 7 y 60 Pa.s a 40°C. Se prefiere una viscosidad entre 12 y 40 Pa.s, y más preferentemente entre 15 y 30 Pa.s a 40°C para la obtención de las propiedades reológicas adecuadas de la tinta durante el proceso de impresión.

Como parte de esta invención se seleccionó la viscosidad del aglomerante en un rango entre 5 y 40 Pa.s a 40°C. Esto abre la posibilidad de reducir la cantidad de componentes requeridos en la formulación para la obtención de las propiedades reológicas necesarias de la tinta.

El aglomerante se selecciona preferentemente del grupo antes mencionado, con un peso molecular M_w entre 1.500 y 10.000 g/mol, donde el peso molecular M_w se determina de acuerdo con los procedimientos descritos en Polymer Synthesis, 2ª edición revisada de Paul Rempp y Edward W. Merrill, Ed. Hüthig & Wepf 1991, 344 páginas. Este rango de pesos moleculares suministra a la tinta suficiente habilidad para entrecruzarse completamente y construir de esta manera una red tridimensional estable.

En la composición de la tinta de impresión intaglio, el contenido de oligómeros acrilato uretano o epoxiacrilatos hidrosolubles o diluibles con agua constituyen entre el 30 y el 70% del peso total de la tinta. El contenido preferente del aglomerante es del 40 al 60% y, preferentemente, del 45 al 55%, cada uno referido al peso total de la composición.

De acuerdo con la invención el contenido de monómeros diacrilato PEG o poliol triacrilato polietoxilados hidrosolubles o diluible con agua es seleccionado entre el 5 y el 25% en peso referido al peso total de la tinta. Un contenido preferente de monómeros PEG diacrilato o poliol triacrilato polietoxilados es entre el 10 y el 20% en peso, y más preferente, entre el 10 y el 15% en peso.

La cantidad de monómeros PEG diacrilato, poliol triacrilato polietoxilado o tetraacrilatos permite un ajuste de la viscosidad de la composición entera de la tinta de impresión. Al mismo tiempo estos componentes suministran grupos funcionales similares a los del aglomerante de la tinta participando así de una manera óptima en la formación de la matriz polimerizada del mismo.

Otro aspecto de la invención es la selección apropiada del aglomerante y, opcionalmente, de los monómeros adicionales requeridos para producir una composición substancialmente dispersible a un 100% en el agua de lavado. Esta solución de lavado acuosa puede contener hidróxido de sodio en un rango de concentración entre el 0 y el 0,5% en peso. La concentración del hidróxido de sodio se escoge sin embargo, preferentemente, entre el 0,1 y 0,3% y más preferentemente, entre 0,1 y 0,2% en peso.

- 5 La baja concentración del hidróxido de sodio de la solución de lavado requerida para imprimir la tinta en la presente invención tiene la ventaja de significar una carga ambiental mucho menor si se le compara con las soluciones de lavado de concentraciones de hidróxido de sodio mucho más altas requeridas para imprimir las tintas descritas en el arte previo. Las soluciones de baja concentración de hidróxido de sodio utilizadas para imprimir la tinta de la presente invención, proveen, sin embargo, las condiciones para proteger eficientemente de la corrosión al sistema de lavado.
- 10 La tinta de impresión intaglio contiene un fotoiniciador capaz de iniciar una reacción de polimerización por radicales con los mencionados monómeros y aglomerante. El tipo apropiado de fotoiniciador permite iniciar el tipo adecuado de reacción de polimerización que idealmente progresa con una velocidad de reacción alta y provee un curado rápido de la tinta de impresión.
- De acuerdo con otro aspecto de la invención el fotoiniciador puede ser seleccionado de un grupo que consiste en compuestos tipo acetofenona o benzofenona. Este tipo de fotoiniciadores son conocidos por romperse formando radicales libres después de ser irradiados con luz UV o visible de onda corta. Dichos radicales son capaces de iniciar el proceso de polimerización.
- 15 Adicionalmente el fotoiniciador puede tener un máximo de absorción a longitudes de onda entre 300 nm y 450 nm. La radiación de éstas longitudes de onda es fácilmente producida por mecanismos tales como la lámpara de Hg de presión media o lámparas de Hg dopadas con Ga/Pb, Fe/Co.
- Otro aspecto de la invención está en la utilización de fotoiniciadores que permiten la captura de mayor número de fotones UV o visibles de onda corta. El fotoiniciador se selecciona del grupo de compuestos químicos conocidos como tioxantonas. Este grupo incluye, por ejemplo, el isopropil tioxantona (ITX), 1-cloro-2-propoxitioxantona (CPTX), 2-clorotioxantona (CTX) y 2,4-dietiltioxantona (DETX), así como a las mezclas de éstos.
- 20 De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, un estabilizador UV es adicionado a la tinta. En las tintas de la presente invención, se han utilizado con éxito Florstab UV-1, suministrado por Kromachem Ltd, Reino Unido. La presencia del estabilizador UV sirve para evitar una polimerización prematura durante la preparación o durante el manejo de la tinta antes de su uso, así como sobre la imprenta antes del paso de curado.
- 25 Aún otro aspecto más de la invención hace referencia al contenido de pigmento en la composición de la tinta de impresión. De acuerdo con esta invención se puede utilizar un porcentaje de pigmento entre el 3 y el 23%. Se prefiere un contenido de pigmento entre el 5 y el 12% o aún más preferentemente entre 7 y 10%, relativo al peso total de la tinta. El tipo de pigmento se selecciona de un grupo de pigmentos que pueden ser aplicados a las tintas de curado UV de acuerdo con el estado del arte.
- 30 De acuerdo con otro aspecto adicional de la invención el contenido de relleno en la composición se escoge para que alcance entre el 6 y el 50% en peso de la tinta. Esta cantidad se ubica preferentemente entre el 25 y 40% y, más preferentemente, entre el 25 y 35% referidos al peso total de la tinta.
- 35 De acuerdo con otro aspecto, igualmente adicional, de la invención, el relleno se selecciona de un grupo de carbonatos de calcio, naturales y preparados artificialmente. El tipo de carbonato de calcio se selecciona preferentemente a partir de grados que tienen una baja absorción de aceite para evitar que el aglomerante quede atrapado dentro del relleno.
- Otra parte de la invención es un método de fabricación de una formulación de tinta para impresión intaglio que tiene una viscosidad entre 7 y 60 Pa.s a 40°C. Un rango de viscosidad más preferente es entre 12 y 40 Pa.s y un rango aún más preferente es entre 15 y 30 Pa.s a 40°C. La viscosidad de la tinta se ajusta, de acuerdo con la invención, mediante la adición de monómeros diacrilato PGE o polioli triacrilato polietoxilado hidrosoluble o diluible con agua.
- 40 Otra parte adicional de la invención es la utilización de una tinta de impresión intaglio de curado por radiación en un proceso de impresión intaglio utilizando un método de lavado a base de agua. El sistema acuoso de lavado utiliza una solución lavadora que tiene una concentración de hidróxido de sodio entre 0 y 0,5% en peso, preferentemente entre 0,1 y 0,3% y más preferentemente entre 0,1 y 0,2% en peso.
- 45 El residuo de tinta disuelto en la solución de limpieza, después del proceso de impresión, puede ser precipitado adicionando un haluro metálico inorgánico o una solución de una sal sulfato. Este proceso se conoce también como floculación. El efecto responsable de este cambio en la solubilidad de la tinta de impresión es el llamado "salting-out" el cual es bien conocido en el campo de los polímeros orgánicos hidrosolubles. La adición de tales soluciones de sales inorgánicas facilita la recuperación de una gran parte de la tinta de impresión dispersa en la solución de lavado permitiendo por lo tanto descartar un residuo acuoso menos contaminado. La tinta precipitada puede ser recuperada por métodos de separación sólido-líquido estándares tales como filtración, ultrafiltración, centrifugación, etc, tal como se conoce en lo mejor del estado del arte.
- 50

5 El contenido restante de compuestos orgánicos solubles en la solución de lavado después de la ultrafiltración, floculación y filtración, puede ser determinado mediante las pruebas de Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbono Orgánico Total (COT) y Carbono Orgánico Disuelto (COD), las cuales son corrientes en el campo de la caracterización de aguas residuales. Las tintas intaglio que no dañan el medio ambiente se caracterizan por los bajos valores COD, COT y DQO de la solución de lavado residual.

Para la precipitación de la anteriormente mencionada tinta intaglio a partir de la solución de lavado de una imprenta intaglio se puede utilizar una solución salina por ejemplo de cloruro de calcio, cloruro de sodio, cloruro de potasio o sulfato de aluminio.

10 De acuerdo con una realización preferente, la anterior precipitación incluye el ajuste de la temperatura de la solución de lavado a un rango entre 20 y 50°C, preferentemente entre 20 y 40°C, y más preferentemente, entre 25 y 35°C. La temperatura afecta notoriamente la solubilidad de la tinta de impresión en la solución de lavado. La composición de la tinta en ésta invención puede ser utilizada en un proceso de impresión intaglio para imprimir sobre un sustrato. Dicha impresión, utilizando dicha tinta permite obtener una notoria película de 20 a 60 micras de espesor, preferentemente de 30 a 50 micras, depositada sobre sustratos de papel o poliméricos. Una ventaja sobresaliente de las tintas en esta invención es que dicho espesor de película, relativamente alto, se puede curar completa y rápidamente mediante irradiación con un haz de radiación electromagnética o de electrones, suministrando una impresión excelente y totalmente seca la cual tiene excelentes resistencias física y química. También se obtiene como resultado una impresión de superficie que inmediatamente después de dejar la máquina impresora no es pegajosa.

20 A continuación se explicará aún más la invención mediante ejemplos que no se limitan a la composición y que se dan a modo de ilustración.

Lista de abreviaturas:

- * Ebecryl 2001 Oligómero diacrilatouretano alifático UBC
- * Ebecryl 2002 Oligómero acrilatouretano alifático UCB
- 25 * L300-627 Oligómero acrilatouretano SICPA Francia
- * IRR 210 Triacrilato alcoxilado UCB
- * IRR 280 Diacrilato PEG-400 UCB
- * Photomer 4155 Cognis TMPTA 7 etoxilado
- * Photomer 4158 Cognis TMPTA 14-etoxilado
- 30 * OVP® Pigmento ópticamente variable de Flex Corp., Santa Rosa
- * OVI® Tinta ópticamente variable de Sicpa S.A., Lausanne

Ejemplo I

Las tintas han sido preparadas de acuerdo con la fórmula general, después impresas y curadas

	Muestras	A	B
35	Ebecryl 2002	46,6	
	L300-627		46,6
	Cera (Montan)	4,0	4,0
	Emulsificante	3,0	3,0
	Estabilizador UV	2,0	2,0
40	ROJO IRGALITO 8B	8,0	8,0

(continuación)

5

Muestras	A	B
Relleno (CaCO ₃)	30,0	30,0
ESACURE ITX	2,6	2,6
IRGACURE 369	3,8	3,8
Total	100,0	100,0

Resultados	A	B
Viscosidad / [Pa.s]	27	45
Adhesividad / [T.U]	240	300
Lavado / papel*	5	5-6
Calidad de impresión / [60°C]*	5-6	5-6
Secado / [2x50 m/min]*	3-4	3
Deterg. a 0,1% NaOH*	5-6	4-5
COD [mg O ₂ .L ⁻¹]	6'500	10'800
*6 = muy bueno; 5 = bueno; 4 = satisfactorio; 3 = pobre; 2 = muy pobre		

La clasificación de los resultados del lavado, la calidad de impresión, el secado y la detergencia en solución 0,1% de NaOH se establece de acuerdo con la experiencia del laboratorio.

10 **Ejemplo II**

Las tintas han sido preparadas de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo I.

15

Muestras	C	D
Ebecryl 2002	35,6	35,6
IRR 210		11,0
IRR 280	11,0	
Cera (Montan)	4,0	4,0
Emulsificante	3,0	3,0
Estabilizador UV	2,0	2,0
ROJO IRGALITO 8B	8,0	8,0
Relleno (CaCO ₃)	30,0	30,0
ESACURE ITX	2,6	2,6

20

(continuación)

Muestras	C	D
IRGACURE 369	3,8	3,8
Total	100,0	100,0

Resultados	C	D
Viscosidad / [Pa.s]	16	20
Adhesividad [T.U]	110	130
Lavado / papel*	5-6	5-6
Calidad de impresión / [60°C]*	5-6	5-6
Secado / [2x50 m/min]*	5	5
Deterg. a 0,1% NaOH*	5	5
COD [mg O ₂ .L ⁻¹]	10'675	10'865
*6 = muy bueno; 5 = bueno; 4 = satisfactorio; 3 = pobre; 2 = muy pobre		

5

Ejemplo III

Muestras	E	F
Ebecryl 2001	32,0	
Ebecryl 2002		35,6
Photomer 4155	14,6	
Photomer 4158		11,0
Cera (Montan)	4,0	4,0
Emulsificante	3,0	3,0
Estabilizador UV	2,0	2,0
ROJO IRGALITO 8B	8,0	8,0
Relleno (CaCO ₃)	30,0	30,0
ESACURE ITX	2,6	2,6
IRGACURE 369	3,8	3,8
Total	100,0	100,0

10

15

20

Resultados	E	F
Viscosidad / [Pa.s]	27	14
Adhesividad / [T.U]*	225	125
Lavado / papel*	5-6	5-6
Calidad de impresión / [60°C]*	5-6 -	5-6
Secado / [2x50 m/min]*	5	5-6
Deterg. a 0,1% NaOH*	5	5
COD [mg O ₂ .L ⁻¹]	10'590	10'700
*6 = muy bueno; 5 = bueno; 4 = satisfactorio; 3 = pobre; 2 = muy pobre		

Ejemplo IV

5 Los siguientes ejemplos se revelan con la utilización de un monómero PEG400DA (IRR280 o Cray Valley SR344) y un oligómero acrilato uretanoalifático (Ebecryl 2002). Se han preparado y ensayado diferentes ejemplos incluyendo formulaciones con un rojo, un verde magnético y OVI®.

	Muestra G:	Rojo
	L300-600	35,6
	IRR280	11,0
10	Cera (Montan)	4,0
	Emulsificante	3,0
	Estabilizador UV	2,0
	ROJO IRGALITO 8B	8,0
	Relleno (CaCO ₃)	30,0
15	ESACURE ITX	2,6
	IRGACURE 369	3,8
	Total	100,0
	Muestra H: Verde magnético	
	Ebecryl 2002	46,6
20	Cera (Montan)	4,0
	Emulsificante	3,0
	Estabilizador UV	2,0

(continuación)

	Amarillo mapico 215	9,5
	VERDE IRGALITO GL	1,5
	Negro carbón cuervo	0,45
5	AZUL IRGALITO LGLD	0,35
	Relleno (CaCO ₃)	26,1
	ESACURE ITX	2,6
	IRGACURE 369	3,8
	Total	100,0

10

Muestra I: **OVI[®] verde a azul**

	Ebecryl 2002	46,6
	Cera (Montan)	4,5
	Emulsificante	3,0
15	Estabilizador UV	2,0
	OVP verde/azul	22,0
	Relleno (CaCO ₃)	6,5
	Aerosil 200	9,0
	ESACURE ITX	2,6
20	IRGACURE 369	3,8
	Total	100,0

Resultados	Muestra G	Muestra H	Muestra I
Viscosidad / [Pa.s]	6-7	30-40	30-40
Adhesividad / [T.U]*	100	200	240
Lavado / papel*	5-6	5-6	5-6

Resultados	Muestra G	Muestra H	Muestra I
Calidad de impresión / [60°C]*	5*	5-6	5
Secado / [2x50 m/min]*	4-5*	4-5	5-6
Deterg. a 0,1% NaOH*	5*	5-6	5-6
*6 = muy bueno; 5 = bueno; 4 = satisfactorio; 3 = pobre; 2 = muy pobre			

Ejemplo V

		Muestra J
5	Ebecryl 2002	35,6
	IRR280	11,0
	Cera (Montan)	4,0
	Emulsificante	3,0
	Estabilizador UV	2,0
10	ROJO IRGALITA 8B	8,0
	Relleno (CaCO ₃)	30,0
	ESACURE ITX	2,6
	IRGACURE 369	3,8
	Total	100,0

15 La tinta de la composición anteriormente listada ha sido empleada en condiciones de impresión industrial. El primer ensayo de impresión se realizó con la imprenta MiniOrlof MOI de De La Rue – Giori empleando como solución lavadora, tanto agua pura como una solución de NaOH. al 0,1%. En ambos casos, la calidad de la impresión y el lavado fueron excelentes. Se realizó un segundo ensayo con la imprenta SuperOrlof Intaglio SOI en las mismas condiciones. En el caso de agua pura como solución lavadora, la tinta del ejemplo 1 fue retirada de la placa y retirada del cilindro de limpieza en una forma correcta utilizando detergente. Se mejoró substancialmente la limpieza y detergencia de la tinta cuando se usó una solución de limpieza de NaOH del 0,1 ó 0,2%. Con un incremento adicional en la concentración del NaOH (0,3% y superior) aparecieron nuevamente problemas de detergencia que empeoraron al incrementar la concentración del NaOH.

Se ha medido el COD para la muestra J en ambas situaciones:

Muestra J / CaCl ₂ (35)%	COD [mg O ₂ .L ⁻¹]
Solución de agua pura pH = 6-7	2'750
NaOH 0,2%, pH = 10-11	3'340

25

Ejemplo VI

La muestra K es similar a la J pero se ha reemplazado el IRR280 por Ebecryl 2002.

5 El COD de la muestra G ha sido medido. 3 g de la tinta fresca se dispersan en 97 g de agua (NaOH 0,1%) durante 1-2 horas y se calienta a 50°C. Se deja enfriar la dispersión, con agitación. Al llegar a los 30°C se adiciona un 1,5% de tierra de diatomáceas. Se adiciona lentamente una solución al 10% de CaCl₂ en pequeñas porciones (total 1,5 mL). Se han empleado tres sales diferentes para precipitar la tinta revelada en el ejemplo G. El precipitado esponjoso rojo se filtra en papel de filtro. La solución se analiza en las mismas condiciones.

COD [mg O ₂ .L ⁻¹]	Muestra G	Muestra J	Muestra K
NaOH 10%	10700	7530	5650
CaCl ₂ 10%	10600	7490	6490
FeCl ₃ 10%	10670	7530	7600
Al ₂ (SO ₄) ₃ 10%	10570	7440	6940

10 Como se puede ver de estos resultados, los valores COD parecen no estar relacionados con la naturaleza o la carga de los cationes polivalentes utilizados para flocular el residuo de la tinta. Sin embargo, la naturaleza de los oligómeros o monómeros acrilato es un factor más crítico.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de tinta de impresión intaglio compuesta de:

a) Un primer aglomerante seleccionado del grupo de los oligómeros hidrosolubles o diluibles con agua;

b) Opcionalmente, un segundo aglomerante monomérico seleccionado del grupo conformado por monómeros diacrilato PEG o poliol triacrilato polietoxilados hidrosolubles o diluibles con agua para el ajuste de la viscosidad;

c) Un fotoiniciador que al ser irradiado con radiación electromagnética o con un haz de electrones inicia la polimerización del aglomerante;

d) Relleno y aditivos opcionales seleccionados del grupo conformado por pigmentos, pigmentos de seguridad, fotoiniciadores, fotoestabilizadores y emulsificantes.

caracterizada porque el primer aglomerante (a) y opcionalmente el segundo (b) se seleccionan para dar a la formulación la capacidad de dispersarse completamente en una solución lavadora acuosa que contenga una concentración de hidróxido de sodio entre 0 y 0,5%, preferentemente entre 0,1 y 0,3% y, más preferentemente, entre 0,1 y 0,2%, y en que la viscosidad de la formulación está entre 7 y 60 Pa.s a 40°C.

2. Una tinta de impresión intaglio de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** la viscosidad de la composición está entre 12 y 40 Pa.s, preferentemente entre 15 y 30 Pa.s a 40°C.

3. Una tinta de impresión intaglio de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada porque** la viscosidad del aglomerante (a) está entre 5 y 40 Pa.s a 40°C.

4. Una tinta de impresión intaglio de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el peso molecular M_w del aglomerante (a) está entre 1.500 y 10.000 g/mol.

5. Una tinta de impresión intaglio de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada porque** el contenido de oligómeros acrilato hidrosolubles o diluible con agua constituye entre el 30 y 70% en peso, preferentemente entre 40 y 60% en peso y, más preferentemente, entre el 45 y 55% en peso con relación al peso total de la tinta.

6. Una tinta de impresión intaglio de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el contenido de monómeros PEG diacrilato o poliol triacrilatos polietoxilados hidrosolubles o diluible con agua está entre 5 y 25% en peso, preferentemente entre 10 y 20% en peso y, más preferentemente, entre el 10 y 15% en peso con relación al peso total de la tinta.

7. Una tinta de impresión intaglio de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el fotoiniciador es capaz de iniciar las reacciones de polimerización por radicales del primer aglomerante (a) y del segundo aglomerante (b).

8. Una tinta de impresión intaglio de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada porque** el fotoiniciador se selecciona del grupo compuesto por compuestos tipo acetofenona o benzofenona.

9. Una tinta de impresión intaglio de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada porque** dicho fotoiniciador tiene un máximo de absorción entre 300 y 400 nm de longitud de onda.

10. Una tinta de impresión intaglio de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el fotoiniciador se selecciona de un grupo de compuestos tioxantona, preferentemente isopropiltioxantona (ITX), 1-cloro-2-propoxitioxantona (CPTX), 2-clortioxantona (CTX) y 2,4-dietiltioxantona (DETX) y mezclas de éstas.

11. Una tinta de impresión intaglio de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** se adiciona un estabilizador UV para prevenir polimerización prematura de la tinta.

12. Una tinta de impresión intaglio de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada porque** el contenido de pigmento en la formulación corresponde a un 3 a 15% en peso, preferentemente 5 a 12% en peso y, más preferentemente, a un 7 a 10% en peso relativo al peso total de la tinta.

13. Una tinta de impresión intaglio de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada porque** el contenido de relleno de la formulación corresponde a entre el 20 y 50% en peso, preferentemente entre 25 y 40% en peso y, más preferentemente, entre el 25 y 35% en peso con relación al peso total de la tinta.

14. Una tinta de impresión intaglio de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizada porque** el relleno se selecciona de un grupo de compuestos con grados de calcio carbonato los cuales presentan baja absorción de aceite.
- 5 15. Método de fabricación de una formulación de tinta de impresión intaglio de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizada porque** la viscosidad de la formulación se ajusta para que tenga un valor entre 7 y 60 Pa.s, preferentemente entre 12 y 40 Pa.s y, más preferentemente, entre 15 y 30 Pa.s a 40°C; el ajuste de la viscosidad incluye un paso de adición de un monómero PEG diacrilato o poliol triacrilato polietoxilado hidrosoluble o diluible con agua.
- 10 16. Utilización de una formulación de tinta de impresión intaglio de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 14, en un proceso de impresión intaglio que incluye un sistema de lavado con una solución acuosa que tiene una concentración de hidróxido de sodio entre 0 y 0,5%, preferentemente entre 0,1 y 0,3% y, más preferentemente, entre 0,1 y 0,2%.
- 15 17. Utilización de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizada porque** en dicho proceso de impresión intaglio la tinta de desecho se separa de la solución lavadora mediante la adición de una solución de un haluro metálico inorgánico o de una sal sulfato.
18. Utilización de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizada porque** dicha separación incluye un paso de ajuste de la temperatura de dicha solución lavadora a un valor entre 20 y 50°C, preferentemente entre 20 y 40°C y, más preferentemente, entre 25 y 35°C.
- 20 19. Utilización de acuerdo con la reivindicación 16, incluyendo los siguientes pasos: (i) imprimir dicha formulación de tinta de impresión intaglio en una película con un espesor entre 20 y 60 μm , preferentemente entre 30 y 50 μm , sobre un sustrato, y (ii) curar dicha tinta impresa con radiación electromagnética o con un haz de electrones.
20. Documentos de seguridad constituidos por una impresión hecha con una tinta de impresión intaglio de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14.

25

30

35