



**(11) PI 0814534-2 B1**



\* B R P I O 8 1 4 5 3 4 B 1 \*

**(22) Data do Depósito: 14/07/2008**

**(45) Data de Concessão: 25/04/2017**

**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO DE TINTAS DE IMPRESSÃO EM SUPERFÍCIE PLANA, SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO E SEU USO, MÉTODO DE IMPRESSÃO EM SUPERFÍCIE PLANA E DOCUMENTO DE SEGURANÇA OU DOCUMENTO DE VALOR

**(51) Int.Cl.:** C09D 11/10; B41M 3/14

**(30) Prioridade Unionista:** 20/07/2007 IB PCT/IB/2007/002049

**(73) Titular(es):** SICPA HOLDING SA

**(72) Inventor(es):** PATRICK MAGNIN; PIERRE DEGOTT; STÉPHANE CHABRIER

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COMPOSIÇÃO DE TINTAS DE IMPRESSÃO EM SUPERFÍCIE PLANA, SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO E SEU USO, MÉTODO DE IMPRESSÃO EM SUPERFÍCIE PLANA E DOCUMENTO DE SEGURANÇA OU DOCUMENTO DE VALOR".**

5    **Campo da Invenção**

A presente invenção se refere a tintas de impressão para o processo de impressão em superfície plana, também referido como processo de impressão com matriz de aço gravada. Em particular, tintas de cura de forma oxidante compreendendo uma combinação de cera fusível e um componente de agrupamento de cura por UV são descritas. Estas tintas podem ser impressas em uma prensa de impressão padronizada, e permitem reduzir significativamente ou eliminar a maculatura (set-off) indesejada, a qual pode ocorrer após a impressão e o empilhamento das folhas impressas. O uso das tintas da presente invenção resulta em menos folhas impressas contaminadas com maculatura, permitindo um empilhamento em pilha mais alta do artigo impresso, para o uso de profundidades de gravação aumentadas, de um desenho de intaglio mais desafiador, e para a impressão em substratos menos porosos, enquanto se permite a impressão em uma prensa de impressão-padrão, e oferecendo a possibilidade de uso de uma temperatura de placa de impressão mais baixa.

20    **Antecedentes da Invenção**

No processo de impressão com matriz de aço gravada, a partir deste ponto denominado processo de impressão em superfície plana, um cilindro de aço gravado rotativo, carregando um padrão ou uma imagem a ser impresso, é aquecido para uma temperatura da ordem de 80°C, é suprido com tinta por um ou mais cilindros de aplicação de tinta de gabarito. Subsequentemente à aplicação de tinta, qualquer excesso de tinta na superfície plana do cilindro de impressão é raspado por um cilindro de esfregação rotativo. A tinta remanescente na gravação do cilindro de impressão é transferida sob pressão para o substrato a ser impresso, o qual pode ser um material de papel ou de plástico em forma de folha, enquanto o cilindro de esfregação é limpo por uma solução de esfregação. Outras técnicas de esfregação também podem ser usadas, tal como uma esfregação com papel ou uma esfregação com tecido grosso de algodão (calico).

Um dos recursos distinguíveis do processo de impressão em superfície plana é que a espessura de filme da tinta transferida para o substrato pode ser variada de uns poucos micrômetros para várias dezenas de micrômetros por uma placa de impressão conformada de forma correspondente. Esta capacidade de variação da espessura de filme é um recurso mais desejável do processo de impressão em superfície plana e pode ser usada para a produção de efeitos de gofragem, isto é, para conferência de tatiilidade ao documento impresso, bem como para a produção de variações de sombra usando-se uma e a mesma tinta.

O relevo pronunciado da impressão em superfície plana acentua o problema de "maculatura", o que é a transferência de tinta de uma folha impressa para o lado traseiro da próxima folha impressa seguinte em uma pilha, ou para a traseira da folha sem fim em uma manta. Os fatores que influenciam a "maculatura" são determinados pela formulação de tinta de impressão, pela profundidade de gravação e pela uniformidade, pelas condições de impressão, pelo substrato de impressão, pelo número de folhas empilhadas por pilha, pelo tempo entre impressão e manuseio das pilhas e pela forma como as pilhas impressas de papel são manipuladas após a impressão.

A "maculatura" causada pela pegajosidade residual da tinta impressa, a qual adere à superfície de substrato da traseira da próxima folha, é agravada quando pressão é aplicada a uma pilha de folhas impressas empilhadas. Dependendo de sua extensão, a "maculatura" pode estragar de forma irreversível o produto impresso afetado por ela. Um método clássico para se evitarem perdas de artigo impresso devido à "maculatura" é intercalar folhas de separação entre todas as folhas impressas; isto, contudo, leva a uma desaceleração do processo de impressão e também a uma impressão mais dispendiosa.

O problema de redução de maculatura em tintas de cura de forma oxidante foi considerado na técnica de várias formas:

- i) pelo uso de agrupamentos curáveis de forma oxidante de peso molecular alto,

ii) por solventes com ponto de ebulição relativamente baixo, os quais evaporariam parcialmente na placa de impressão,

iii) por ceras, formando uma camada de proteção sobre o filme de tinta,

5 iv) por uma relação alta de enchimento para agrupamento, o que reduziria a espessura residual da tinta, e

v) por catalisadores de metal eficientes, os quais asseguram uma cura completa rápida do filme de tinta impresso.

O WO 03/066579 (e o JP 2002-38065 e o JP 01-289878 relacionados) mostra uma matriz de tinta de cura dupla, compreendendo um material curável com UV como o componente principal (em torno de 40% em peso), em conjunto com uma resina alquídica de cura de forma oxidante como um componente secundário (em torno de 5% em peso), um fotoiniciador e um catalisador de polimerização oxidante. A composição de tinta mostrada  
10 não comprehende uma tinta fusível.  
15

Esta tinta é submetida a uma cura por UV imediatamente se seguindo à operação de impressão, mediante o que ela seca instantaneamente, pelo menos na superfície, com a consequência de uma maculatura não ocorrer. Uma pós-cura em profundidade mais lenta ocorre durante as horas  
20 e os dias seguintes, de acordo com um mecanismo de oxipolimerização, permitindo uma boa adesão da tinta ao substrato, mesmo na presença de pigmentos opacos a UV ou enchimentos.

A tinta de acordo com o WO 03/066759 requer, em particular, por exemplo, prensas de impressão equipadas com borracha de EPDM, projetadas para a impressão de tintas de cura por UV; a tinta não pode ser impressa em uma prensa de impressão em superfície plana equipada para a impressão de tintas oleosas de cura por oxipolimerização padronizadas.

A WO 01/38445 A1 se dirigiu à "maculatura" de tintas de impressão em superfície plana em substratos de polímero. O aglutinante da tinta de impressão em superfície plana descrita ali inclui uma resina de poliéster auto-oxidável tendo resíduos de ácido graxo, e uma dispersão de cera tento uma temperatura de transição de vidro abaixo da temperatura máxima obtida

durante o processo de impressão. A tinta de impressão mostrada ainda inclui solventes e pigmentos e pode ser curada sob radiação UV. Esta tinta de impressão não contém acrilatos de forma alguma.

A maior parte das tintas de impressão em superfície plana usadas hoje em dia ainda é de tintas oleosas de base alquídica, as quais curam de acordo com um mecanismo de secagem puramente oxidante. Elas contêm tradicionalmente solventes de hidrocarboneto. Em consequência, as máquinas de impressão na maioria dos trabalhos de impressão são equipadas com sistemas de aplicação de tinta, blanquetas de impressão e cilindros de esfregaçāo os quais são especificamente projetados para resistirem à química de base alquídica – e solvente de hidrocarboneto – destas tintas de impressão em superfície plana tradicionais, mas as quais, por sua vez, não resistem à química de tinta de UV mais polar.

As resinas alquídicas de secagem de forma oxidante, se comparadas a tintas de cura por UV, contudo, têm os inconvenientes de secagem inherentemente lenta, o que resulta em uma taxa de produção mais baixa, da necessidade de uso de solventes orgânicos que não agridam o meio ambiente (VOC = compostos orgânicos voláteis), e da prontidão intrínseca destas tintas de produzirem "maculatura" como uma consequência de sua secagem lenta. Sua vantagem principal, por sua vez, é uma boa cura em profundidade provida pelo mecanismo de secagem oxidante, resultando em boas resistências física e química do produto impresso e seco. O equipamento de impressão adaptado para impressão delas, mais ainda, já está no lugar em todo trabalho de impressão.

As tintas de impressão em superfície plana de cura por UV, por outro lado, têm a vantagem de uma secagem superficial rápida ou quase imediata, eliminando tempos de espera e permitindo uma taxa de produção alta. A presença na formulação de tinta de compostos orgânicos voláteis pode ser evitada, e a maculatura não ocorre devido à secagem instantânea.

Os inconvenientes de tintas de UV, por sua vez, são que uma cura em profundidade permanece um desafio, em particular no caso de um carregamento de pigmento alto da tinta e/ou na presença de pigmentos que

são opacos ou os quais têm uma alta absorvância no espectro de UV. As tintas de impressão em superfície plana curáveis por UV, mais ainda, são significativamente mais dispendiosas do que as tintas de base alquídica tradicionais e, ainda mais importante, o equipamento de impressão precisa de 5 uma mudança maior de todos os componentes os quais entram em contato com a tinta de impressão curável por UV, em particular os rolos feitos de borracha ou outros materiais de polímero, os quais devem ser reprojetados para resistirem à química diferente das tintas de UV.

A composição química de tintas de impressão em superfície plana de cura por UV é digno de atenção inteiramente diferente daquela das tintas de impressão em superfície plana de base alquídica / solvente de hidrocarboneto. Quando tintas de impressão em superfície plana curáveis por UV entram em contato com os componentes de borracha específicos alquínicos / de solvente de hidrocarboneto do sistema de aplicação de tinta, as 10 blanquetas de impressão e os cilindros de esfregaçāo da máquina de impressão, elas podem causar um inchaço ou uma retração da borracha, o que, por sua vez, altera a geometria dos rolos e das blanquetas. Isto resulta 15 em uma qualidade de impressão baixa, bem como em um tempo de vida reduzido de rolo, tudo aumentando o custo de impressão e de manutenção.

Na prática, para se permitir a impressão de tintas de *intaglio* de cura por UV, os rolos da máquina de impressão devem ser feitos de um material especial ou protegidos por um composto altamente resistente, tal como uma borracha de EPDM não polar (borracha de monômero de etileno propíleno dieno). Assim, um custo tradicional surge para o impressor, se ele mudar as tintas de *intaglio* de base alquídica tradicionais para tintas de *intaglio* curáveis por energia, o que é causado, por um lado, pela tinta de impressão em superfície plana curável com energia (curável com UV) mais dispendiosa em si, e, por outro lado, pela atualização dispendiosa do equipamento de impressão para se tornar em conformidade com a tinta de UV. Uma desvantagem adicional resulta para o impressor que precisa imprimir em ambas as tecnologias, porque a cada vez em que mudar o tipo de tinta de impressão (curável por UV ou curável de forma oxidante, respectivamente), todas as 20 25 30

partes correspondentes da máquina de impressão devem ser mudadas de modo conforme em uma operação que consome tempo.

Assim, seria altamente desejável ter disponível uma tinta a qual combinasse as propriedades favoráveis de maculatura das tintas de *intaglio* de UV com a boa cura em profundidade das tintas de *intaglio* alquídicas, o que resulta em altas resistências física e química da tinta impressa sobre o documento, e o que é compatível com (isto é, imprimível sem mudança) o equipamento de impressão em superfície plana existente no lugar nas instalações prediais dos impressores.

É um objetivo da presente invenção prover uma tinta de impressão em superfície plana a qual tem resistência à maculatura e valores de cura em profundidade muito bons, a qual pode ser impressa no equipamento de impressão em superfície plana convencional projetado para tintas de cura de forma oxidante.

**15     Sumário da Invenção**

A presente invenção está relacionada a uma composição de tinta de impressão em superfície plana que compreende como componente principal um material curável de forma oxidante, tal como uma resina alquídica ou uma resina alquídica modificada e, como um componente auxiliar, uma combinação de um material curável com UV e de uma cera fusível, caracterizada pelo fato de a referida composição, após uma ciclagem térmica de 25°C a 80°C, para 25°C, e após uma irradiação com uma dose de cura de luz UV, mostrar um aumento em seu módulo dinâmico complexo de pelo menos 50%, preferencialmente de pelo menos 100%.

A ciclagem térmica usada na presente invenção corresponde à variação típica de tinta de temperatura durante o processo de impressão em superfície plana convencional. A temperatura da placa de *intaglio* durante a operação de impressão é tradicionalmente escolhida para ser de em torno de 80°C, e as tintas são formuladas em consequência quanto à faixa de temperatura de fusão de seus componentes de cera fusível. As tintas da presente invenção tendo um mecanismo particular para aumento da viscosidade, após a impressão, permitem maior liberdade de escolha da temperatu-

ra da placa de impressão. Em particular, as tintas contendo componentes sensíveis à temperatura podem ser formuladas de modo a serem imprimíveis a uma temperatura mais baixa, tal como 60°C ou mesmo 50°C, enquanto ainda se obtém uma boa resistência à maculatura das folhas recém-  
5 impressas.

De acordo com a presente invenção, uma dose de cura de luz UV significa uma dose a qual curaria a seco uma tinta de UV correspondente.

O referido aumento no módulo dinâmico complexo significa que  
10 a tinta impressa geralmente está geleificando seguindo-se à irradiação com UV, e, em consequência, perde muito de sua pegajosidade inicial. O módulo dinâmico é uma medida para o comportamento reológico da tinta; um aumento deste módulo em 50% é altamente significativo com respeito à resistência à maculatura.

15 Em particular, a tinta de acordo com a presente invenção tem, como um componente principal, um material de cura oxidante em uma quantidade entre 20 e 50% em peso da tinta de impressão total, o que provê a ela boas propriedades de secagem em profundidade, e, como um componente auxiliar, uma combinação de cera fusível em quantidades de até 10% em  
20 peso, preferencialmente entre 2 e 5% em peso, e um material de cura por UV em quantidades entre 2 e 15% em peso.

Foi descoberto que a referida combinação de cera fusível e do componente de cura por UV permitiu que a tinta impressa fosse estabilizada na superfície através de uma irradiação com UV curta seguindo-se à operação de impressão, de modo a se evitar uma maculatura, enquanto ainda é  
25 imprimível em um equipamento de impressão-padrão em uma velocidade de impressão plena, mas permitindo um empilhamento mais alto dos artigos impressos. A boa cura em profundidade e as resistências física e química das tintas de *intaglio* de cura de forma oxidante tradicionais são mantidas.

30 A tinta da invenção tem propriedades químicas as quais são próximas daquelas das tintas de *intaglio* tradicionais, e, por esta razão, podem ser impressas em uma prensa de impressão em superfície plana con-

vencional, sem a necessidade de mudança das partes de borracha na máquina de impressão, as quais entrem em contato com a tinta de impressão. A única exigência para a impressora é a presença adicional de uma unidade de irradiação de UV em uma prensa de impressão em superfície plana de 5 outra forma padronizada.

A tinta de impressão em superfície plana da presente invenção é principalmente uma tinta de *intaglio* de cura de forma oxidante, a qual além de cera compreende um componente curável com UV, preferencialmente em uma quantidade de 2 a 15% em peso, mais preferencialmente de 4 a 8% em 10 peso da composição de tinta de impressão total. Através de uma exposição a UV imediatamente após a operação de impressão, a superfície de tinta impressa é estabilizada, de modo a se permitir um acúmulo de material (empilhamento) das folhas impressas, sem a produção de "maculatura", mesmo sob condições particularmente desfavoráveis. Pilhas significativamente mais 15 altas de artigos impressos, portanto, podem ser divisadas.

Contudo, a tinta da presente invenção não está seca após a curta irradiação com UV seguindo-se à operação de impressão. Isto é evidenciado pelo fato de, sob forte pressão, a tinta impressa e irradiada com UV da presente invenção não obstante se transferir para uma segunda folha de 20 substrato, ao passo que uma tinta de cura por UV impressa e irradiada com UV não o faz. A cura na superfície e em profundidade da tinta da presente invenção ocorre durante as horas ou os dias que se seguem à operação de impressão, através de um processo de oxipolimerização sob a influência de oxigênio do ar, conforme conhecido para tintas de *intaglio* tradicionais.

25 A formulação de tintas de cura de forma oxidante é conhecida pelas pessoas versadas na técnica. Essas tintas compreendem um material curável de forma oxidante e um catalisador de oxipolimerização (secante). Os materiais curáveis de forma oxidante, úteis como o componente curável de forma oxidante, podem ser de origem natural ou sintética. Os materiais 30 típicos de cura de forma oxidante de origem natural são oligômeros ou polímeros à base de óleos vegetais, tais como óleo de linhaça, óleo de tungue, óleo de pinheiro, bem como outros óleos de secagem conhecidos pelas pes-

soas versadas. Os materiais de cura de forma oxidante típicos de origem sintética são resinas alquídicas, tal como puder ser obtido, conforme conhecido pelos versados na técnica, por exemplo, pela condensação conjunta (esterificação) de 180°C a 240°C de:

- 5            i) um ou mais ácidos policarboxílicos, tais como ácidos orto-, iso- ou ter-ftálicos, ácido orto-tetra-hidroftálico, ácido fumárico, ácido maléico ou um anidrido correspondente dos mesmos;
- 10          ii) um ou mais álcoois poli-hídricos, tais como glicol, trimetiloetano, pentaeritritol, sorbitol, etc.; e
- 15          iii) um ou mais ácidos graxos insaturados, tais como ácidos graxos de óleo de linhaça, óleo de tungue, óleo de pinheiro.

Esse componentes curáveis de forma oxidante estão presentes na tinta de acordo com a invenção preferencialmente em quantidades de 20 a 50% em peso, mais preferencialmente de 30 a 45% em peso, da tinta de impressão total.

O material curável por UV, útil como um componente curável por UV, pode ser selecionado a partir do grupo de monômeros, oligômeros ou polímeros de acrilato, tais como amino acrilatos, acrilatos de epóxi, acrilatos de poliéster, acrilatos de uretano, acrilatos de oligômero de autofotoiniciação, acrilatos dendríticos, bem como misturas dos mesmos. Os componentes curáveis por UV preferidos são oligômeros e polímeros de acrilatos.

A tinta de impressão em superfície plana da presente invenção ainda compreende pelo menos um agente de siccavidade, isto é, um catalisador de oxipolimerização, o qual pode ser um sal de um ácido graxo de cadeia longa com um cátion de metal polivalente, tal como cobalto(2+), vanadio(2+), manganês(2+) ou cério(3+). Os sais do referido tipo são solúveis em óleo e, assim, compatíveis com tintas de base alquídica graxa. A tinta ainda pode compreender sabões de cálcio e/ou zircônio e/ou cério como um agente de cossicatividade para melhoria adicional da cura em profundidade. O agente de siccavidade usualmente está presente em quantidades de até 5% em peso, preferencialmente de 1 a 3% em peso, da composição de tinta de impressão total.

A tinta de impressão em superfície plana da presente invenção ainda compreende pelo menos um fotoiniciador para iniciação da reação de polimerização dos componentes curáveis por UV. O fotoiniciador usualmente está presente em quantidades de até 5% em peso, preferencialmente de 1 a

5 3% em peso, da composição de tinta de impressão total. Os fotoiniciadores adequados são conhecidos pelas pessoas versadas e, por exemplo, são do tipo de acetofenona, do tipo de benzofenona, do tipo de  $\alpha$ -aminocetona ou, preferencialmente, do tipo de óxido de fosfina. Um fotoiniciador adequado é Irgacure 819 da Ciba.

10 A composição de tinta de impressão em superfície plana ainda pode compreender estabilizantes de fotoiniciador (estabilizante de UV) em uma quantidade de até 3%, preferencialmente de 0,5 a 3%, mais preferencialmente de 1,5% em peso da tinta de impressão total.

Os inventores ainda descobriram que a presença simultânea, 15 por um lado, de cera fusível, a qual é conhecida por reduzir a "maculatura" em tintas de impressão em superfície plana tradicionais e, por outro lado, acrilatos curáveis por UV, resultou em um efeito sinérgico na prevenção da "maculatura" das tintas de *intaglio* impressas da presente invenção até um grau dramático e inesperado, caso as tintas sejam submetidas a uma irradiação com UV imediatamente após a operação de impressão.

A tinta de impressão em superfície plana da presente invenção assim ainda compreende pelo menos uma cera fusível, tal como um material à base de cera de Montana, por exemplo, cera de Montana refinada, ácido, amidas ou ésteres montânicos; cera de Montana modificada ou saponificada, ou cera de carnaúba, ou outra cera de éster de cadeia longa sintética similar ou misturas das mesmas. A cera ou as ceras fusíveis são compreendidas na tinta de impressão em superfície plana da presente invenção em quantidades de até 10% em peso, preferencialmente entre 1 e 10%, mais preferencialmente entre 1 e 5%, e ainda mais preferencialmente entre 2 e 30 5% em peso da tinta de impressão total.

No contexto da presente invenção, uma cera fusível se refere a uma cera ou a uma mistura de cera tendo um ponto de fusão ou um intervalo

de fusão do produto puro na faixa entre 50 e 120°C, preferencialmente entre 55 e 100°C, mais preferencialmente entre 60 e 85°C. Na composição de tinta de impressão, os pontos de fusão ou intervalos de fusão correspondentes da cera são diminuídos, devido à presença de outros compostos.

5 A composição de tinta de impressão em superfície plana ainda pode compreender outros componentes, tais como pigmentos para a provisão de cor da tinta, enchimentos, emulsificantes, solventes, por exemplo, para ajuste da viscosidade, bem como aditivos especiais e/ou marcadores para segurança ou para fins forenses.

10 Descrição Detalhada da Invenção

A composição de tinta de impressão em superfície plana da presente invenção compreende pelo menos um componente principal curável de forma oxidante, preferencialmente em quantidades entre 20 e 50% em peso da composição de tinta total, pelo menos um componente curável por 15 UV, preferencialmente em quantidades entre 2 e 15% em peso da composição de tinta total, pelo menos um secante de oxipolimerização, pelo menos um fotoiniciador, e pelo menos uma cera fusível, preferencialmente em quantidades entre 1 e 10% em peso da composição de tinta total. Opcionalmente, os pigmentos, enchimentos, aditivos e solventes, bem como um agente de estabilização para a parte de cura por UV podem estar presentes.

O componente curável de forma oxidante pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em resinas alquídicas e as resinas alquídicas modificadas de origem sintética ou natural, em particular resinas alquídicas modificadas de fenol, epóxi, uretano, silicone, acrila e vinila, alquídicas de ácido neutralizado, e óleos vegetais de siccavidade. Os materiais de cura de forma oxidante típicos de origem sintética são as resinas alquídicas obtidas pela esterificação de uma mistura de um ou mais ácidos carboxílicos polihídricos ou derivados de ácidos, tais como anidridos e/ou seus equivalentes hidrogenados, e um ou mais ácidos graxos insaturados de origem natural, 25 com um ou mais polióis, tais como etileno glicol, glicerol, pentaeritritol, etc. Os exemplos dessas resinas alquídicas são mostrados na EP 0 340 163 B1, cujo respectivo conteúdo é incorporado aqui como referência, em particular

os exemplos II e III.

O componente curável de forma oxidante está presente em quantidades de 20 a 50% em peso, preferencialmente de 25 a 40% em peso, e mais preferencialmente em uma quantidade de 30 a 35% em peso da 5 tinta de impressão total.

O agente de siccavidade (secante), isto é, o catalisador de oxipolimerização, é adicionado para promoção da cura em profundidade da resina alquídica sob a influência de oxigênio do ar. O referido secante tipicamente é com base em sais de metal de transição os quais são solúveis no 10 meio de tinta de impressão à base de óleo. Os íons dos elementos químicos com números 23 a 29, bem como aqueles de certos outros elementos químicos, são potencialmente úteis em secantes. É particularmente preferida uma combinação de carboxilatos de cobalto e manganês, ou de carboxilatos de cobalto, manganês e zircônio, em que o carboxilato é um ânion de ácido 15 carboxílico de cadeia longa. Um secante particularmente preferido compreende octoato de cobalto (II), octoato de manganês (II) e octoato de zircônio (IV) em um solvente de hidrocarboneto. Outros secantes adequados foram mostrados no pedido de patente copendente EP07112020.8 do mesmo requerente. O secante está presente em quantidades de até 5%, preferencialmente de 0,5 a 5% em peso e, mais preferencialmente, de 1 a 3% em peso 20 da tinta de impressão total.

O componente curável por UV preferencialmente é um acrilato, um monômero ou, preferencialmente, um oligômero ou um polímero. O referido acrilato pode ser selecionado a partir do grupo que consiste nos amino 25 acrilatos, nos acrilatos de epóxi, nos acrilatos de poliéster, nos acrilatos de uretano, nos acrilatos oligoméricos de autofotoiniciação, nos acrilatos dendriméricos e nas misturas dos mesmos. Os exemplos de componentes de UV adequados são dados na tabela 1.

Tabela 1

Nome Comercial	Fornecedor	Tipos de Resina
TMPTA, HDDA, NPGDA, PETA, e muitos outros produtos a partir de fornecedores diferentes	Cytec e muitos outros fornecedores	Monômeros de acrilato
Genomer 5275 Uvecryl P115	Rahn UCB	Amino acrilatos
Craynor 132 Laromer LR 8765	Sartomer BASF	Acrilatos de epóxi
Ebecryl 450	Cytec	Acrilatos de poliésteres
Photomer 6618 Actilane 245 Ebecryl 2003 Ebecryl 220	Cognis Akzo Cytec Cytec	Acrilatos de uretanos
BDE-1029 BDE 1025	IGM Resins IGM Resins	Acrilatos dendríticos
Drewrad 1122	Ashland	Acrilato de oligômero de autofotoiniciação
Ebecryl 600	Cytec	Oligômero de acrilato

O componente curável por UV preferencialmente está presente em uma quantidade de 2 a 15% em peso, mais preferencialmente de 4 a 8% em peso, mais preferencialmente de 5 a 7% em peso da tinta de impressão total.

5 A tinta de impressão em superfície plana da presente invenção ainda compreende pelo menos um fotoiniciador. O referido fotoiniciador tipicamente está presente em quantidades de até 5% em peso, preferencialmente de 0,5 a 5% em peso, mais preferencialmente em quantidades de 1 a 3% em peso, e mais preferencialmente de 1 a 2% em peso da tinta de impressão total.

10 Os referidos fotoiniciadores podem ser escolhidos a partir do grupo que consiste em  $\alpha$ -aminocetonas (por exemplo, Irgacure 369, Irgacure 907), das  $\alpha$ -hidroxicetonas (por exemplo, Irgacure 2959), dos óxidos de fosfina (por

exemplo, Irgacure 819), das tioxantonas (por exemplo, ITX), das tioxantonas oligoméricas (por exemplo, Genopol TX-1), dos aminobenzoatos oligoméricos (Genopol AB-1), das benzofenonas oligoméricas (por exemplo, Genopol BP-1). Estes tipos de fotoiniciadores são conhecidos pelas pessoas versadas; eles 5 geram radicais livres mediante uma irradiação com UV, iniciando uma reação de polimerização radical do componente curável por UV, tal como o acrilato.

As ceras fusíveis adequadas para a realização da presente invenção podem ser escolhidas a partir do grupo de cera de Montana refinada, ácido, amida ou éster montânico; cera de Montana modificada ou saponificada, cera de carnaúba, cera de éster de cadeia longa, e misturas destes. 10 Os exemplos de ceras adequadas são dados na tabela 2. O ponto de fusão ou a faixa de fusão da cera fusível adequada para a realização da invenção está entre 50 e 120°C, preferencialmente entre 55 e 100°C, mais preferencialmente, entre 60 e 85°C.

15 Tabela 2

Tipo de Cera	Nome Comercial	Ponto de Fusão*
Cera de Montana refinada	Licowax U	~86°C
Ácidos montânicos	Licowax S	~82°C
	Licowax SW	~83°C
	Licowax LP	~83°C
	Licowax UL	~83°C
	Licowax NC	~84°C
Ácidos montânicos esterificados	Licowax E	~82°C
	Licowax F	~79°C
	Licowax KP	~87°C
	Licowax KPS	~82°C
Ácidos montânicos esterificados parcialmente saponificados	Licowax O	~100°C
	Licowax OP	~100°C
	Licowax OM	~89°C
À base de Montana	Printwax MM8015	~95°C
Montana / Carnaúba	Printwax MX6815	~90°C

\* Os pontos de fusão indicados são aqueles dados pelos fornecedores para a cera pura.

Licowax é suprido por CLARIANT

Printwax é suprido por DEUREX GmbH, Töglitz

5 Outros tipos de ceras, tais como parafina, polipropileno, amida de polietileno ou ceras PFT e similares, ainda podem ser compreendidos na composição de tinta de impressão da presente invenção, sem perturbação do efeito sinérgico sobre a maculatura exibida pela presença simultânea de cera fusível e acrilato sob uma irradiação com UV imediatamente após a impressão. Elas podem ser usadas para ajuste de outras propriedades da tinta de impressão em superfície plana, tal como resistência à esfregação ou comportamento reológico, conforme conhecido pelas pessoas versadas.

10 De acordo com um aspecto adicional da invenção, um estabilizante de fotoiniciador (estabilizante de UV) também pode ser compreendido na tinta. Esse estabilizante é, por exemplo, Florstab UV-1, suprido pela Kromachem, e Genorad 16, suprido pela Rahn.

15 O referido estabilizante de fotoiniciador é compreendido na tinta em uma quantidade de até 3%, preferencialmente de 0,5 a 3%, mais preferencialmente em uma quantidade de 1 a 2%, mais preferencialmente em uma quantidade de 1,5% em peso da tinta de impressão total.

20 A presença do estabilizante de UV serve para se evitar uma polimerização prematura durante a preparação ou durante a manipulação da tinta antes do uso na prensa de impressão, bem como antes da etapa de cura de irradiação. Mais ainda, o estabilizante de UV provê uma vida em estoque mais longa para a tinta de impressão.

25 A tinta de *intaglio* da presente invenção ainda pode compreender pigmentos e enchimentos, bem como solventes minerais. O teor de pigmento de composição de tinta de impressão em superfície plana geralmente está na faixa de 3 a 30%, mais usualmente na faixa de 5 a 15%, em peso da tinta de impressão total. Os pigmentos adequados para uso nas tintas de *intaglio* são conhecidos pela pessoa versada.

30 De acordo com um aspecto adicional da invenção, o teor de en-

chimento da composição de tinta de impressão pode estar na faixa de 5 a 50% em peso da tinta de impressão total. O enchimento pode ser, por exemplo, de origem natural, tal como giz, caulim, mica esfoliada ou talco, ou preparado de forma sintética, tais como carbonatos de cálcio precipitados, 5 sulfato de bário, bentonita, aerosil, dióxido de titânio, ou também misturas de alguns destes.

Os solventes minerais adequados para a concretização das presentes invenções são solventes de hidrocarboneto orgânicos lineares ou ramificados com comprimentos de cadeia de C<sub>10</sub> a C<sub>15</sub> e tendo um ponto de ebulação entre 180 e 290°C, tais como PKW 1/3, PKW 4/7 AF, PKWF 6/9 10 neu ou PKW 6/9 AF (por exemplo, a partir da Halterman), bem como ésteres de ácido graxo. Os solventes oxigenados ou polares, tais como éteres glicólicos, podem ser adicionados como cossolventes.

A viscosidade da tinta é ajustada com um solvente mineral e aditivos, por exemplo, Aerosil, até em torno de 1 a 40 Pa·s, preferencialmente de em torno de 3 a 25 Pa·s, mais preferencialmente de em torno de 6 a 15 15 Pa·s, medida em uma geometria de cone – placa a 1000 s<sup>-1</sup> e 40°C.

A tinta de impressão em superfície plana da presente invenção preferencialmente é preparada de acordo com o processo a seguir, compreendendo as etapas de:

a) moagem em conjunto, preferencialmente em um moinho de três rolos, de pelo menos um componente curável por oxipolimerização, tal como uma resina alquídica, pelo menos um componente curável por UV, tal como um acrilato, pelo menos uma cera fusível, e enchimentos e solventes 25 opcionais, para a obtenção de uma dispersão homogênea;

b) moagem em conjunto, preferencialmente em um moinho de três rolos, de pelo menos um componente curável por oxipolimerização, tal como uma resina alquídica, pelo menos um pigmento e enchimentos e solventes opcionais, para a obtenção de uma dispersão homogênea;

c) mistura e moagem em conjunto da dispersão da etapa a), da dispersão da etapa b), um secante oxidante (agente de sicatividade), um fotoiniciador e um estabilizante de fotoiniciador opcional, para a obtenção da 30

tinta de impressão da invenção.

Um primeiro componente curável por oxipolimerização, tal como uma resina alquídica, pode ser usado na etapa a), e um segundo componente curável por oxipolimerização diferente, tal como uma resina alquídica, na 5 etapa b), de modo a se garantir a melhor compatibilidade com o acrilato curável por UV e com o pigmento, respectivamente.

Deve se ter cuidado durante a mistura em conjunto dos componentes de tinta de impressão para que a temperatura não exceda a 50°C, porque o componente curável por UV, tal como um componente de acrilato, 10 pode sofrer uma reação de polimerização prematura, tornando a tinta inútil para aplicação posterior. Por esta razão, a mistura dos componentes de tinta preferencialmente é realizada em um sistema de moinho de três rolos aberto, ao invés de em um equipamento de mistura de moinho de esferas.

Conforme será apreciado pelas pessoas versadas, a produção 15 da tinta de acordo com a presente invenção não está restrita ao processo indicado; contudo, usar o processo indicado impede qualquer aquecimento descontrolado da tinta de impressão e, portanto, oferece algumas garantias contra a polimerização prematura e descontrolada dos componentes acrílicos durante a etapa de fabricação da tinta.

Os inventores descobriram que há uma correlação inerente entre 20 a "maculatura" mostrada por uma tinta de impressão em superfície plana e suas propriedades estruturais internas, às vezes também referidas como força de coesão ou resistência coesiva, o que pode ser considerado como a força a qual é necessária para se perturbar uma camada de revestimento 25 aplicada (rompimento de filme).

O módulo dinâmico complexo  $G^*$  é uma medida para a referida resistência coesiva da tinta, e é definido como:

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

em que  $G'$  é o módulo elástico (também denominado módulo de armazenamento) e  $G''$  é o módulo plástico ou viscoso (também denominado módulo de perda). 30

Surpreendentemente, os inventores descobriram que a presença

simultânea de cera fusível e de uma quantidade moderada de oligômero de acrilato curável por UV significativamente aumentou  $G^*$  após uma ciclagem térmica, seguida pela exposição da tinta à luz UV. Em outras palavras, a coesão interna da tinta aumentou, o que produziu uma diminuição forte na tensão 5 dência à "maculatura" da tinta:

Devido à presença simultânea da cera fusível e do componente curável por UV, após uma irradiação da tinta de *intaglio* impressa da presente invenção pela luz UV, seguindo-se à operação de impressão, envolvendo uma ciclagem térmica da tinta, nenhuma "maculatura" foi observada mais, 10 como é o caso para as tintas de cura por UV irradiadas com UV. Em contraste com as tintas de cura por UV, a tinta da presente invenção, contudo, não está "seca" após a irradiação com UV, e apenas seca através da oxipolimerização, durante as horas e dias seguintes. A presente tinta permanece, quanto a suas partes principais, uma tinta de *intaglio* de cura de forma oxidante 15 tendo boa secagem em profundidade e resistências mecânica e química de longa duração, a qual pode ser impressa usando-se um equipamento de impressão padronizado com partes de borracha projetadas para impressão de tintas alquídicas oleosas, dado que a unidade de irradiação com UV está presente na prensa de impressão.

20 A radiação com UV desse modo pode ser gerada por lâmpadas de UV de mercúrio convencionais, lâmpadas de UV de bulbo sem elétron, lâmpadas de UV pulsadas, diodos emissores de luz de UV (UV-LEDs), e similares, capazes de emitirem radiação UV-A, UV-B e/ou UV-C.

Um método de impressão em superfície plana usando uma tinta 25 de impressão em superfície plana de acordo com a presente invenção compreende, assim, as etapas de: a) impressão em superfície plana da tinta sobre um substrato, desse modo se fazendo ciclos da temperatura da tinta da temperatura ambiente para a temperatura da placa de impressão e de volta para a temperatura ambiente; b) submissão do documento impresso a uma 30 radiação UV seguindo-se à operação de impressão; e c) armazenamento do documento impresso por vários dias, para se permitir a cura oxidante da tinta impressa.

De acordo com a presente invenção, a temperatura ambiente tem por significado 25°C. A temperatura da placa de impressão tipicamente é de 80°C, conforme descrito acima, mas com tintas específicas pode ser tão baixa quanto 50°C.

5 Os recursos da tinta de *intaglio* mostrada resultam em uma vantagem pura para o impressor, que pode fazer funcionar sua prensa de *intaglio* padronizada com eficiência e versatilidade mais altas. Estes melhoramentos são atingidos através do efeito sinérgico sobre a tendência de "maculatura" da tinta impressa de pequenas quantidades de cera fusível e acrilatos curáveis por UV.

10 A presente invenção será descrita, agora, em mais detalhes, com referência a exemplos não limitativos e a desenhos.

A figura 1 mostra um gráfico do módulo dinâmico complexo determinado experimentalmente ( $G^*$ , Pa), medido antes e depois da ciclagem térmica (5°C – 80°C – 25°C) da tinta, em relação ao valor de resistência à maculatura determinado experimentalmente (determinado de acordo com o método dado abaixo em um escala empírica que vai de 1 (ruim) a 6 (exce-lente)) para quatro tintas de *intaglio* diferentes da técnica anterior, cada uma sem e com um componente de cera fusível.

20 as figuras 2a - c ilustram o efeito sinérgico da presença simultânea de cera fusível e acrilato curável por UV em uma tinta de *intaglio*, para se evitar uma maculatura após uma impressão para o exemplo 1 a seguir e os exemplos comparativos 1 a 3. Em detalhe:

a figura 2a mostra um gráfico de valor de maculatura determinado experimentalmente versus o módulo dinâmico complexo  $G^* = G' + iG''$  [Pa, como um valor absoluto];

a figura 2b mostra um gráfico do valor de maculatura versus a componente elástica  $G'$  (parte real de  $G^*$ , também denominado o *módulo de armazenamento*);

30 a figura 2c mostra um gráfico do valor de maculatura versus a componente plástica  $G''$  (parte imaginária de  $G^*$ , também denominado o *módulo de perda*).

a figura 3 mostra a imagem de teste impressa com *intaglio* usada para avaliação da maculatura e das propriedades de secagem das tintas (mostradas nas figuras 4a - d).

5 as figuras 4a - d ilustram o efeito cooperativo de um componente curável por UV e uma cera fusível sobre as propriedades de maculatura das tintas, conforme exemplificado com o exemplo 1 e o exemplo comparativo 1.

Exemplo 1: tinta da presente invenção ("modificada 30")

Uma tinta para superfície plana de acordo com a presente invenção foi preparada conforme se segue (as quantidades são dadas em % 10 em peso com respeito à composição de tinta final):

Uma primeira parte da tinta foi preparada pela combinação dos componentes a seguir, e pela moagem deles em um moinho convencional de três rolos (Buhler SDY-200), conforme conhecido por aqueles versados na técnica, de modo a se formar uma dispersão homogênea:

<b>Parte I</b>	
<b>Componente</b>	<b>Quantidade (% em peso)</b>
Alquídico neutralizado com ácido (preparado conforme mostrado na EP 0 340 163 B1, p. 9, l. 45-51)	11
Oligômero acrilatado (Ebecryl 600, de Cytec)	7
Tensoativo (sódio dodecilbenzeno-sulfonato)	3
Solvente Mineral (PKWF 6/9 neu, de Haltermann)	4
Talco	2
Cera de polietileno (Ceridust 9615A, de Clariant)	2
Cera fusível (cera de carnaúba)	5
Enchimento mineral (Sturcal L, de Specialty Minerals)	24,5
<b>Total</b>	<b>58,5</b>

15 Uma segunda parte da tinta foi preparada pela combinação dos componentes a seguir e pela moagem deles em um moinho de três rolos, de modo a se formar uma dispersão homogênea:

<b>Parte II</b>	
<b>Componente</b>	<b>Quantidade (% em peso)</b>
Alquídico modificado (Urotuföl SB650 MO 60, de Reic-hhold Chemie, ou a resina alquídica da parte I)	12,5
Verniz à base de resina natural fenólica modificada (solução de Sylvaprint MP6364 de Arizona (45%) em PKWF 4/7 (15%) e óleo de linhaça (40%))	5,5
Solvente mineral (PKWF 6/9 neu, de Haltermann)	1
Pigmento azul PB 15:3 (Irgalite blue GLO, de CIBA)	7
Enchimento mineral (Sturcal L, de Specialty Minerals)	9,5
<b>Total</b>	<b>35,5</b>

A tinta final foi preparada pela combinação em um moinho de três rolos das partes I e II acima com os componentes adicionais a seguir:

<b>Tinta final</b>	
<b>Componente</b>	<b>Quantidade (% em peso)</b>
Parte I	58,5
Parte II	35,5
Fotoiniciador (Irgacure 819, de Ciba)	2
Estabilizante de UV (Florstab 1, de Floridienne)	1,5
Secador de metal (combinação de cobalto octa-soligen (12 partes) e manganês Octa-soligen (8 partes), de Borchers)	2,5
<b>Total</b>	<b>100</b>

- A viscosidade da tinta final foi ajustada com um solvente mineral 5 e aditivos, por exemplo, Aerosil, para em torno de 1 a 40 Pa·s, preferencialmente para em torno de 3 a 25 Pa·s, mais preferencialmente para em torno de 6 a 15 Pa·s, medida em uma geometria de cone – placa a  $1000\text{ s}^{-1}$  e 40°C.

Exemplo Comparativo 1: ("Modificado 30 sem cera")

A tinta foi preparada conforme descrito acima no exemplo 1, exceto pelo fato de na parte I nenhuma cera fusível ter sido adicionada. Ao invés disso, a quantidade do enchimento mineral (Sturcal L, da Specialty Minerals) foi elevada para 29,5% em peso (com base na composição de tinta final), de modo a se compensar a falta de cera fusível.

Exemplo Comparativo 2: ("Padrão")

A tinta foi preparada conforme descrito no exemplo 1, exceto pelo fato de nenhuma resina curável UV ter estado presente.

Uma primeira parte da tinta foi preparada pela combinação dos componentes a seguir, e pela moagem deles em um moinho de três rolos, de modo a se formar uma dispersão homogênea (as quantidades são dadas como % em peso com respeito à composição de tinta final):

<b>Parte I</b>	
<b>Componente</b>	<b>Quantidade (% em peso)</b>
Alquídico neutralizado com ácido (preparado conforme mostrado na EP 0 340 163 B1, p. 9, l. 45-51)	18
Oligômero acrilatado (Ebecryl 600, de Cytec)	-
Tensoativo (sódio dodecilbenzeno-sulfonato)	3
Solvente Mineral (PKWF 6/9 neu, de Haltermann)	4
Talco	2
Cera de polietileno (Ceridust 9615A, de Clariant)	2
Cera fusível (cera de carnaúba)	5
Enchimento mineral (Sturcal L, de Specialty Minerals)	24,5
<b>Total</b>	<b>58,5</b>

Uma segunda parte da tinta foi preparada pela combinação dos componentes a seguir e pela moagem deles em um moinho de três rolos, de modo a se formar uma dispersão homogênea (a quantidade da resina alquílica e do enchimento na parte II foi aumentada para compensação da falta do fotoiniciador de UV e do estabilizante de UV na tinta final):

<b>Parte II</b>	
<b>Componente</b>	<b>Quantidade (% em peso)</b>
Alquídico modificado (Urotuföl SB650 MO 60, de Reichhold Chemie, ou a resina alquídica da parte I)	14
Verniz à base de resina natural ("rosin") modificada fenólica (solução de Sylvaprint MP6364 de Arizona (45%) em PKWF 4/7 (15%) e óleo de linhaça (40%))	5,5
Solvente mineral (PKWF 6/9 neu, de Haltermann)	1
Pigmento azul PB 15:3 (Irgalite blue GLO, de CIBA)	7
Enchimento mineral (Sturcal L, de Specialty Minerals)	11,5
<b>Total</b>	<b>39</b>

A tinta final foi preparada pela combinação em um moinho de três rolos das partes I e II acima com os componentes adicionais a seguir:

<b>Tinta final</b>	
<b>Componente</b>	<b>Quantidade (% em peso)</b>
Parte I	58,5
Parte II	39
Fotoiniciador (Irgacure 819, de Ciba)	-
Estabilizante de UV (Florstab 1, de Floridienne)	-
Secador de metal (combinação de cobalto octa-soligen (12 partes) e manganês Octa-soligen (8 partes), de Borchers)	2,5
<b>Total</b>	<b>100</b>

A viscosidade da tinta final foi ajustada com um solvente mineral e aditivos, por exemplo, Aerosil, para em torno de 1 a 40 Pa·s, preferencialmente para em torno de 3 a 25 Pa·s, mais preferencialmente para em torno de 6 a 15 Pa·s, medida em uma geometria de cone – placa a  $1000\text{ s}^{-1}$  e 5  $40^\circ\text{C}$ .

#### Exemplo comparativo 3: ("Padrão sem cera")

A tinta foi preparada conforme descrito acima no exemplo com-

parativo 2, exceto pelo fato de na parte I nenhuma cera fusível ter sido adicionada. Ao invés disso, a quantidade de enchimento mineral (Sturcal L, de Specialty Minerals) ter sido elevada para 29,5% em peso (com base na composição de tinta final), de modo a se compensar a falta de cera fusível.

## 5 Medições

Os valores de resistência à maculatura foram determinados conforme se segue: 10 impressões de *intaglio* foram feitas em um papel de nota bancária (175 x 145 mm) em uma prensa experimental com as tintas de exemplo, usando-se uma placa de *intaglio* aquecida padronizada tendo gradavações finas, médias e profundas (até 120 µm). As 10 notas impressas foram imediatamente empilhadas no topo de cada outra, com 10 folhas intercaladas em branco entre elas, e um peso de 2 kg foi colocado sobre cada pilha. Após 24 horas, a pilha foi separada, e a maculatura das folhas intercaladas foi avaliada em uma base estatística, pela comparação de cada folha intercalada com uma escala de referência de folhas de maculatura. Um valor entre 1 (ruim) e 6 (excelente) foi atribuído a cada folha, e o valor médio das 10 folhas foi tomado como sendo representativo da maculatura da tinta em questão.

As folhas de maculatura de referência representam uma imagem de *intaglio* padronizada (figura 3) em uma série linear de graduações fotométricas, indo da cópia perfeita (valor de maculatura 1) para nenhuma cópia (valor de maculatura 6). Os valores de maculatura para tintas praticáveis devem ser próximos de 6.

O módulo dinâmico complexo  $G^*$  (em Pa) das tintas em questão foi determinado em um reômetro AR1000 a partir da TA Instruments em um modo de oscilação de 25°C; 4 graus de cone, 2 cm de diâmetro, frequência de 1 Hz.

Na figura 1, um gráfico do módulo dinâmico complexo determinado experimentalmente  $G^*$  (em Pa) em relação a valores de resistência à maculatura (conforme determinado acima) é mostrado. A figura 1 se refere a tintas de *intaglio* as quais são formuladas conforme dado no Exemplo Comparativo 2 ("Padrão") e no Exemplo Comparativo 3 ("Padrão sem cera"), com

variações quanto ao tipo e à quantidade de cera fusível, bem como teor de solvente. Estas tintas não contêm quaisquer componentes curáveis por UV. As quatro tintas à esquerda correspondem ao Exemplo Comparativo 3 (isto é, tintas sem cera). As quatro tintas à direita do gráfico correspondem ao Exemplo Comparativo 2 e contêm tipos e concentrações diferentes de ceras fusíveis. Um primeiro conjunto de valores de modulo dinâmico complexo foi determinado nas tintas recém-preparadas (de outra forma conforme descrito acima) (pontos triangulares na figura 1). Um segundo conjunto de valores de resistência à maculatura e de valores de módulo dinâmico complexo foi medido nas mesmas tintas, após um ciclo térmico, no qual a temperatura da tinta foi elevada para 80°C (isto é, a temperatura da placa de impressão) e resfriada de novo para 25°C (pontos quadrados na figura 1). Apenas os pontos quadrados representam um par de valor de (módulo dinâmico / maculatura); os pontos triangulares correspondentes a tintas que não passaram por um ciclo térmico, apenas representam os valores de módulo dinâmico das tintas correspondentes antes da impressão, e foram extrapolados a partir dos pontos quadrados com respeito aos valores de resistência à maculatura. Para a determinação dos valores de maculatura, digno de atenção, as tintas devem ser impressas e, portanto, passam de forma obrigatória por uma ciclagem térmica.

Um olhar para a figura 1 mostra que as tintas sem cera fusível (pontos à esquerda) mostram apenas um leve aumento em  $G^*$  após a ciclagem térmica. Estas tintas permanecem pegajosas após a impressão e, correspondentemente, produzem uma maculatura, conforme indicado por seus valores mais baixos de resistência à maculatura. As tintas com cera fusível (pontos à direita) mostram um grande aumento em  $G^*$  após a ciclagem térmica. Estas tintas perdem sua pegajosidade quando da impressão e, correspondentemente, evitam uma maculatura, conforme indicado por seus valores mais altos de resistência à maculatura.

O aumento observado no módulo dinâmico complexo após o ciclo de aquecimento / resfriamento é um indicador da mudança estrutural interna da tinta quando da impressão. Pode ser visto que as tintas mostram-

do um grande aumento do módulo complexo  $G^*$  (isto é, o grupo de tintas à direita do gráfico), as quais compreendem cera fusível) quando da ciclagem térmica têm valores mais altos de resistência à maculatura do que as tintas mostrando um aumento pequeno do módulo dinâmico complexo (isto é, o grupo de tintas à esquerda do gráfico, sem cera fusível).

a figura 2 ilustra o efeito sinérgico da combinação de cera fusível e acrilato curável por UV em uma tinta de *intaglio* na prevenção de uma maculatura após a impressão. As tintas de acordo com o exemplo 1 e os exemplos comparativos 1 a 3 foram aplicadas conforme se segue: uma camada de 15 micrômetros de espessura da tinta em questão foi aplicada sobre uma placa de vidro preaquecida a 80°C usando-se um aplicador SHINN. A placa de vidro foi colocada a 80°C em um forno por 10 segundos adicionais, então, resfriada de novo para 25°C. Quando indicado, a placa de vidro foi submetida, então, a uma irradiação com UV (1 passe, 50 m/min, 150 W/cm, 2 lâmpadas de UV); este tratamento é designado como "2x100 UV". A camada de tinta foi subsequentemente arranhada na placa de vidro com uma espátula e medida no reômetro AR1000.

a figura 2a mostra um gráfico dos valores de resistência à maculatura determinados experimentalmente (determinados conforme descrito acima) versus o módulo dinâmico complexo  $G^*$  (em Pa, como um valor absoluto).

a figura 2b mostra um gráfico do valor de maculatura versus a componente elástica  $G'$  (parte real de  $G^*$ , também denominado o *módulo de armazenamento*) do módulo dinâmico complexo medido  $G^*$ .

a figura 2c mostra um gráfico do valor de maculatura versus a componente plástica  $G''$  (parte imaginária de  $G^*$ , também denominado o *módulo de perda*) do módulo dinâmico complexo medido  $G^*$ .

A tinta do exemplo 1, compreendendo cera e acrilato curável por UV, e submetida ao ciclo térmico acima, seguido por uma irradiação com UV ("Modificado 30 + 2x100 UV", tem o valor mais alto de módulo dinâmico complexo  $G^*$  (Pa), e também provê os melhores valores de resistência à maculatura de todas as tintas investigadas. Mais ainda, as propriedades de

maculatura se correlacionam da mesma forma com ambas as componentes do módulo dinâmico complexo, isto é, o módulo elástico ( $G'$ ) e com o plástico ( $G''$ ); o último sendo o contribuinte mais importante para o módulo dinâmico complexo. Em particular, um aumento inesperadamente alto do valor de resistência à maculatura após o ciclo térmico acima foi observado com a tinta do exemplo 1. O referido aumento excedeu em muito ao respectivo aumento do valor de resistência à maculatura das outras tintas examinadas.

Conforme pode ser inferido a partir da figura 2a, a irradiação com UV da tinta da presente invenção levou a um aumento de mais de duas vezes do módulo dinâmico complexo  $G^*$ . Mesmo para a mesma tinta sem cera, um aumento de quase duas vezes do módulo dinâmico complexo  $G^*$  foi observado. Por outro lado, para a tinta-padrão, com ou sem cera, uma irradiação com UV não mostrou qualquer efeito notável sobre o módulo dinâmico complexo  $G^*$ .

O efeito cooperativo da cera e do acrilato curável com UV na prevenção da maculatura foi avaliado conforme se segue: a figura 3 mostra a imagem de teste impressa com *intaglio* usada para avaliação da referida maculatura e das propriedades de secagem das tintas. Esta placa de teste de *intaglio* tem profundidades de gravação diferentes, variando de rasa (padrão de linha fina na face e na parte do cabelo), para profundidade média (parte do chapéu), e gravação em profundidade (guilhocês de SICPA). A gravação em profundidade produz as partes mais sensíveis na imagem impressa para avaliação das propriedades de maculatura. As últimas são avaliadas ao se submeter uma impressão fresca coberta por uma folha de papel a um peso de 2 kg durante 24 horas, então, separando-se a folha de papel da impressão. A imagem de maculatura é o inverso da imagem impressa.

As figuras 4a - d ilustram o efeito cooperativo de um componente de UV e uma cera fusível sobre as propriedades de maculatura da tinta. A tinta do exemplo 1 foi usada nos casos mostrados nas figuras 4b e 4d, ao passo que nos casos da figura 4a e da figura 4c a tinta do exemplo comparativo 1 (isto é, a cera fusível (cera de carnaúba) foi substituída por 5% de enchimento mineral) foi usada. Nos casos mostrados nas figuras 4c e 4d, uma

irradiação com UV, conforme descrito acima, foi realizada, ao passo que nos casos mostrados nas figuras 4a e 4b, nenhuma irradiação com UV foi realizada.

Na ausência da irradiação com UV e cera (figura 4a, exemplo 5 comparativo 1), uma nota de maculatura ruim (5,44) resultou. A presença da cera fusível (figura 4b, exemplo 1) já melhorou consideravelmente a nota de maculatura (5,60). A irradiação com UV na ausência da cera fusível (figura 4c, exemplo comparativo 1) proporcionou um resultado similar (5,66). A maculatura estava completamente ausente (figura 4d, exemplo 1) na presença 10 de cera fusível após uma irradiação com UV (nota 5,90).

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de tinta de impressão em superfície plana, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos, como componente principal, um material curável por oxidação selecionado do grupo consistindo nas resinas alquídicas e nas resinas alquídicas modificadas de origem sintética ou natural em uma quantidade entre 20 e 50% em peso do total da tinta de impressão, pelo menos um acrilato curável com UV em uma quantidade entre 2 e 15% em peso do total da tinta de impressão, pelo menos uma cera fusível apresentando um ponto de fusão ou faixa de fusão entre 50 e 120°C, de preferência entre 55 e 100°C, mais preferivelmente entre 60 e 85°C, em uma quantidade até 10% em peso, de preferência entre 2 e 5% em peso, do total da tinta de impressão, pelo menos um secante de oxipolimerização, pelo menos um fotoiniciador, e, opcionalmente, pigmentos, cargas, aditivos e solventes.
- 15 2. Composição de tinta de impressão em superfície plana, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que apresenta uma viscosidade na faixa de cerca de 1 a 40 Pa·s, preferencialmente de cerca de 3 a 25 Pa·s, mais preferencialmente de cerca de 6 a 15 Pa·s, medida em uma geometria de cone – placa a  $1000\text{ s}^{-1}$  e 40°C.
- 20 3. Composição de tinta de impressão em superfície plana, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que as resinas alquídicas curável por oxidação e as resinas alquídicas modificadas, de origem natural ou sintética são selecionadas do grupo consistindo em resinas alquídicas modificadas de fenol, epóxi, uretano, silicone, acrila e vinila, alquídicas de ácido neutralizado, e óleos vegetais de secagem.
- 25 4. Composição de tinta de impressão em superfície plana, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o acrilato curável com UV é selecionado a partir do grupo que consiste nos amino acrilatos, nos epóxi acrilatos, nos poliéster acrilatos, nos uretano acrilatos, nos acrilatos oligoméricos de autofotoiniciação, nos acrilatos dendriméricos, e nas misturas dos mesmos.
- 30 5. Composição de tinta de impressão em superfície plana, de

acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que a cera fusível é selecionada a partir do grupo que consiste em cera de Montana refinada, ácido, amida ou éster montânico; cera de Montana modificada ou saponificada, cera de carnaúba, cera de éster de cadeia longa, e misturas das mesmas.

5        6. Composição de tinta de impressão em superfície plana, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o referido secante de oxipolimerização é à base de sais de metal de transição e outros elementos químicos, os quais são solúveis na tinta de impressão, preferencialmente uma combinação de carboxilatos de cobalto e manganês, ou uma combinação de carboxilatos de cobalto, manganês e zircônio, em que o carboxilato é um ânion de ácido carboxílico de cadeia longa, mais preferencialmente, uma combinação de octoato de cobalto, octoato de manganês e octoato de zircônio em um solvente de hidrocarboneto.

10        7. Composição de tinta de impressão em superfície plana, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que o secante está presente em quantidades de até 5% em peso, preferencialmente de 0,5 a 5% em peso, mais preferencialmente de 1 a 3% em peso, do total da tinta de impressão.

15        8. Composição de tinta de impressão em superfície plana, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que o referido fotoiniciador é selecionado a partir do grupo que consiste nas  $\alpha$ -aminocetonas, nas  $\alpha$ -hidroxicetonas, nos óxidos de fosfina, nas tioxantonas, nas tioxantonas oligoméricas, nos aminobenzoatos oligoméricos e 20        nas benzofenonas oligoméricas.

25        9. Composição de tinta de impressão em superfície plana, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o referido fotoiniciador é compreendido na tinta em uma quantidade de até 5%, preferencialmente de 0,5 a 5%, mais preferencialmente de 1 a 2%, em peso da tinta de 30        impressão.

10. Composição de tinta de impressão em superfície plana, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato

de que compreende ainda um estabilizante de fotoiniciador em uma quantidade de até 3%, preferencialmente em uma quantidade de 0,5 a 3%, mais preferencialmente em uma quantidade de 1 a 2%, e, ainda mais preferencialmente em uma quantidade de 1,5% em peso do total da tinta de impressão.

5 são.

11. Processo para produção de uma composição de tinta de impressão em superfície plana, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo fato de que compreende as etapas de:

10 a) moagem em conjunto, preferencialmente em um moinho de três rolos, de pelo menos um componente curável por oxipolimerização, selecionado a partir do grupo consistindo nas resinas alquídicas e nas resinas alquídicas modificadas, de origem sintética ou natural, pelo menos um acrilato curável por UV, pelo menos uma cera fusível apresentando um ponto de fusão ou faixa de fusão entre 50 e 120°C, de preferência entre 55 e 100°C, 15 mais preferivelmente entre 60 e 85°C, e, opcionalmente, cargas e solventes, para a obtenção de uma dispersão homogênea;

20 b) moagem em conjunto, preferencialmente em um moinho de três rolos, de pelo menos um componente curável por oxipolimerização, selecionado de um grupo consistindo nas resinas alquídicas e nas resinas alquídicas modificadas, de origem sintética ou natural, pelo menos um pigmento, e, opcionalmente, cargas e solventes, para a obtenção de uma dispersão homogênea;

25 c) mistura e moagem em conjunto da dispersão da etapa (a), da dispersão da etapa (b), um secante oxidante, um fotoiniciador, e, opcionalmente, um estabilizante de fotoiniciador, para a obtenção da tinta de impressão da invenção,

30 sendo que o material principal curável por oxidação está presente em uma quantidade entre 20 e 50% em peso do total da tinta de impressão, e o material curável por UV está presente em uma quantidade entre 2 e 15% em peso do total da tinta de impressão, e a cera fusível está presente em uma quantidade de até 10% em peso, de preferência entre 2 e 5% em peso do total da tinta de impressão.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que uma primeira resina alquídica curável por oxipolimerização, é utilizada na etapa (a), e uma segunda resina alquídica diferente curável por oxipolimerização é usado na etapa (b), para se garantir a melhor compatibilidade com o acrilato curável por UV e com o pigmento, respectivamente.

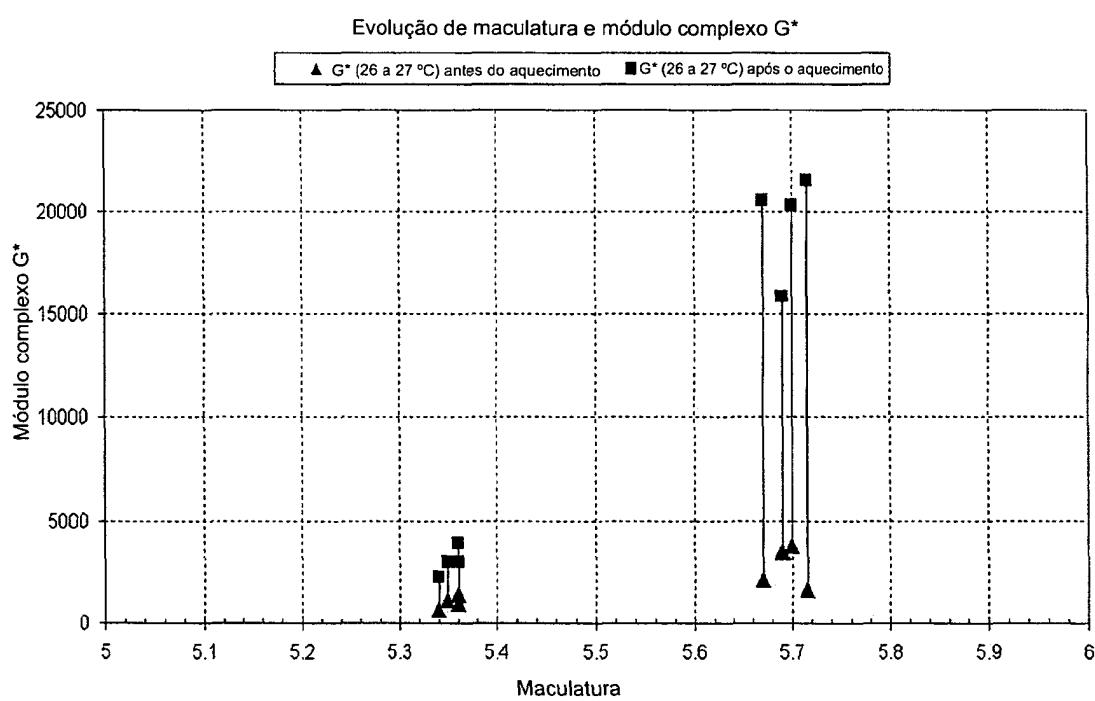
5           13. Uso de uma composição de tinta de impressão em superfície plana, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de ser para a impressão de documentos de segurança ou documentos de valor, em particular passaportes, documentos de identificação,

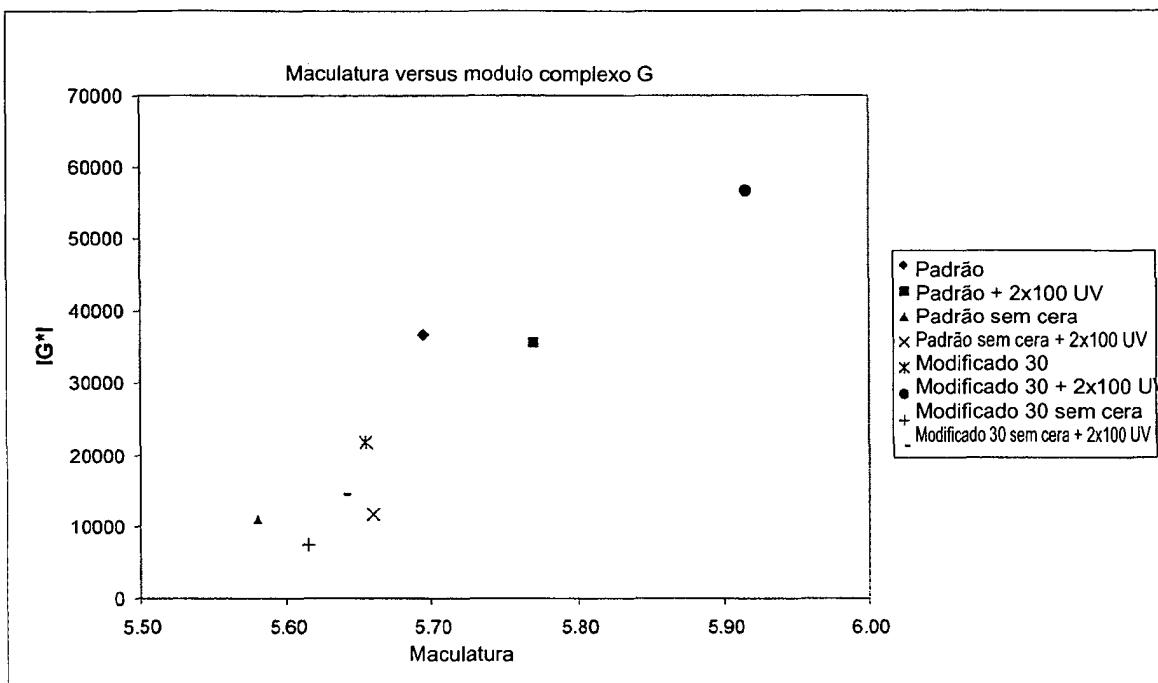
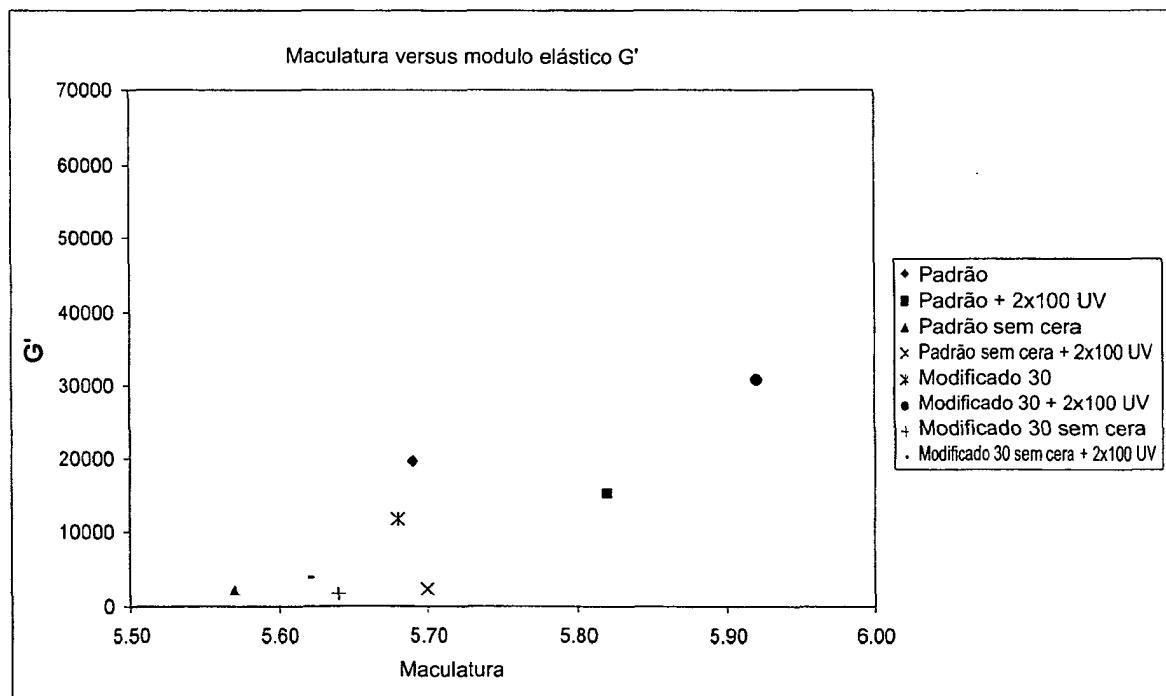
10          carteira de motorista, notas bancárias, ações, bandeirada fiscal, estampas de impostos e rótulos de segurança.

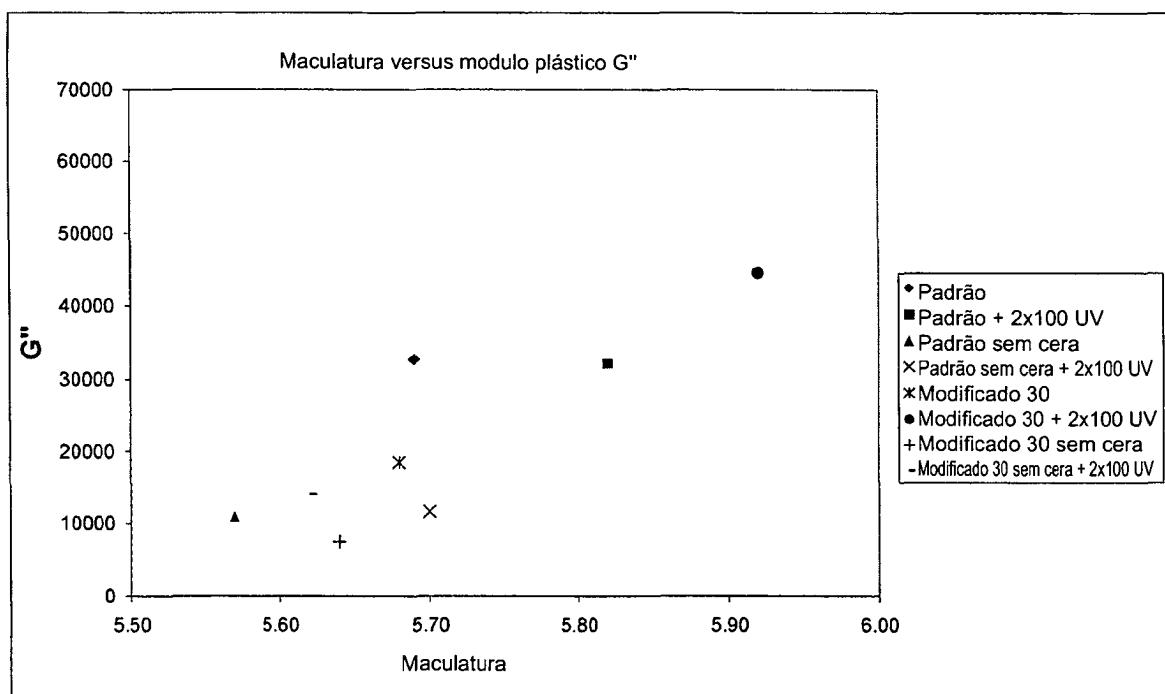
15          14. Método de impressão em superfície plana usando uma composição de tinta de impressão em superfície plana, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

- a) impressão em superfície plana da tinta sobre um substrato, desse modo se fazendo ciclos da temperatura da tinta da temperatura ambiente para a temperatura da placa de impressão e de volta à temperatura ambiente;
- 20         b) submissão do documento impresso a uma radiação UV seguindo-se à operação de impressão;
- c) armazenamento do documento impresso por vários dias, para se permitir a cura oxidante da tinta impressa.

25          15. Documento de segurança ou documento de valor, em particular um passaporte, um documento de identificação, uma carteira de motorista, uma nota bancária, um certificado de ações, uma bandeirada fiscal, uma estampa de imposto ou um rótulo de segurança, caracterizado pelo fato de que compreende uma impressão feita com uma composição de tinta de impressão em superfície plana, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, preferencialmente feita pelo método como definido na reivindicação 14.

**Fig. 1:**

**Fig. 2a****Fig. 2b**  
5

**Fig. 2c**

4/6

Fig. 3



5/6

**Fig. 4a**



-VV-C

544

5

10

**Fig. 4b**



15

6/6

**Fig. 4c**

5



10

**Fig. 4d**