

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 315**

51 Int. Cl.:

C09D 11/00 (2014.01)

C09D 11/02 (2014.01)

C09D 11/10 (2014.01)

C09D 11/12 (2006.01)

B41M 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2008 E 08774654 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2164910**

54 Título: **Tintas Intaglio con secante de vanadio**

30 Prioridad:

09.07.2007 EP 07112020

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

15.09.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEFEBVRE, OLIVIER;
SCHALLER, CHRISTOPHE;
DEGOTT, PIERRE y
MÜLLER, EDGAR**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 494 315 T3

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

DESCRIPCIÓN

Tintas Intaglio con secante de vanadio

Campo de la invención

- 5 La invención es en el campo de tintas de impresión. Se refiere a una tinta de impresión a base de aceite, de curado oxidativo, en particular para el procedimiento de impresión con plancha de cobre grabada (Intaglio), que comprende vanadio como agente secante, usado junto con un tensioactivo macromolecular aniónico.

Antecedentes de la invención

- 10 Se usan tintas de impresión de curado oxidativo para imprimir documentos que deben durar durante largo tiempo y resistir condiciones ambientales adversas, tal como es el caso para billetes y documentos de identidad. El curado oxidativo es útil en particular en procedimientos de impresión tales como el intaglio de plancha de cobre y en el procedimiento de impresión offset, que cuenta con tintas a base de aceite, pastosas, de alta viscosidad (3 Pa*s o más).

- 15 El procedimiento de impresión intaglio de plancha de cobre, que se emplea tradicionalmente para impresión de billetes, se realiza con la mayor frecuencia con tintas a base de resinas alquídicas, de secado oxidativo. Los grupos alquídicos en las mismas se eligen de los ácidos grasos insaturados, procedentes de aceite de linaza, aceite de tung, resina de leñas celulósicas, así como de otros aceites secantes que tienen un índice de yodo de al menos 100, como conoce el experto ("Drying Oils": Römpf Lexikon "Lacke und Druckfarben", 1.998, pág. 583; Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, Vol. 23, pág. 425 y siguiente).

- 20 Dichas tintas deben contener un agente secante (secante), que es un catalizador de oxipolimerización. Después de exposición de la tinta impresa al aire, el secante reacciona con oxígeno del aire, formando radicales libres. Estos radicales, a su vez, inician reacciones de reticulación implicando la proximidad de las posiciones insaturadas (dobles enlaces carbono-carbono) de los grupos alquídicos.

- 25 Dicho agente secante (secante) se elige tradicionalmente del grupo de *jabones de metal*, que comprende las sales de ácidos grasos de cadena larga con un metal polivalente, tal como cobalto, manganeso, calcio, circonio y cerio. Las sales de dicho tipo son solubles en aceite y compatibles así con las tintas a base de aceite en que se usan.

- 30 El agente secante debe comprender un componente secante primario, que es un ión de metal capaz de existir, en las condiciones de la aplicación, en más de un estado de oxidación. Los iones de los elementos químicos con los números 23 a 29, así como los de otros ciertos elementos químicos, son potencialmente útiles como componentes secantes primarios. Los jabones de manganeso muestran una acción de secado lenta, mientras los jabones de cobalto son conocidos como secantes rápidos. Las mixturas de ambos se usan comúnmente para obtener realización de secado mejorada.

Los jabones de calcio y/o circonio, así como de cerio se añaden con frecuencia como agentes secantes conjuntos (componentes secantes secundarios), para acelerar incluso más el procedimiento de secado (véase DIN ISO 4619 "Trockenstoffe für Beschichtungsstoffe").

- 35 Los compuestos de metal de carboxilatos, fosfonatos y sulfonatos que contienen óxido de alquileo, como agentes de secado reductores del tiempo de secado para pinturas de secado de manera oxidativa, se describieron en la patente alemana DE 4 236 697 A1 (Henkel KGaA). Se reivindicaron cobalto, manganeso, hierro, plomo, vanadio, cerio, circonio, calcio, estroncio, bario, bismuto, cinc y estaño como el componente de metal del agente de secado.

- 40 Los jabones de metales tales como plomo y cinc se han usado con frecuencia en el pasado como componentes del agente de secado. La creciente consciencia acerca de los problemas medioambientales ha conducido, sin embargo, a una prohibición de estos metales de aplicaciones en bienes de consumo. El cobalto también se podía prohibir en el futuro de tales aplicaciones por las mismas razones.

- 45 En consecuencia hay un fuerte interés en desarrollar sistemas secantes sin cobalto, que puedan sustituir los secantes que contienen cobalto usados tradicionalmente en tintas de impresión y composiciones de recubrimiento. Ninguno de los sistemas secantes sin cobalto descritos en la técnica ha alcanzado, sin embargo, la realización de los secantes que contienen cobalto convencionales en tintas de impresión.

- 50 La patente europea EP-A-1 394 230 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.) describe un secante sin cobalto para tintas de impresión de secado por oxipolimerización, que se basa en una mixtura de jabones de ácidos grasos de manganeso y cerio. La patente internacional WO-A-06/03831 del mismo solicitante describe una composición de recubrimiento en la que parte del secante es reemplazada por una enzima lipoxidasa. La patente internacional WO-A-03/093384 (ATO B. V., Países Bajos) describe sistemas secantes a base de manganeso y/o hierro, cuya acción se acelera por la adición de una biomolécula reductora, tal como ácido ascórbico o sus derivados.

Un potencial sustituto para el cobalto en composiciones secantes es el vanadio. Este elemento es omnipresente y

relativamente abundante en la corteza terrestre (136 ppm; 19° elemento más abundante después de circonio, carbono y azufre y antes de cloro, cromo y níquel) y así no es probable que plantee un problema si se usa en bienes de consumo. Este no es el caso del cobalto, que es por una parte un elemento traza esencial (29 ppm; 30° elemento más abundante), pero cuya concentración bio-disponible debería estar comprendida, por otra parte, dentro de los límites conocidos, siendo cualquier exceso de este elemento tóxico para la vida. El manganeso, por otra parte, es abundante y omnipresente en la corteza terrestre (1.060 ppm; 12° elemento más abundante), de manera que se puede usar sin limitaciones medioambientales.

Se han usado compuestos de vanadio como catalizadores de oxidación y se describen como agentes secantes para composiciones de recubrimiento. F. H. Rhodes et al., *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 14, No. 3, pág. 222-4 (1.922) y R. Swehten, *Farben-Zeitung*, 32, pág. 1.138-9 (1.927), fueron los primeros en indicar el uso de resinatos y linolatos de vanadilo para este fin. Los resultados indicados fueron cuestionados, sin embargo, por F. Hebler, *Farben-Zeitung*, 32, pág. 2.077-8 (1.927), que muestran que los compuestos de vanadio indicados fueron claros realizadores de bajo rendimiento, comparado con los agentes de secado de cobalto y manganeso normales. Esta afirmación se confirma por la ausencia histórica, hasta ahora, de vanadio en agentes secantes comerciales.

En los últimos años, el interés en secantes de vanadio surge de nuevo y los ensayos comparativos realizados por R. W. Hein, *Double Liaison Physique, Chimie et Economie des Peintures et Adhésifs*, N° 492-493, pág. 31-2, mostraron que los jabones de vanadio se podían usar por supuesto como agentes secantes para resinas alquídicas emulsionables; las velocidades de secado comparativas indicadas fueron como sigue: Co/Mn: 5 horas; V: 12 horas; V/Mn: 8 horas; V/Co: 4 horas. Se indicó que el secado dependía además de la presencia de aceleradores del secado, tales como bipyridina, que se usó en todos los ensayos.

Recientemente, se describieron compuestos de vanadio especiales en la Patente de EE.UU. 6.063.841 (Link et al.; Borchers GmbH) como agentes secantes para lacas que contienen agua, de secado de manera oxidativa. Los preferidos de dichos agentes de secado son disoluciones acuosas de sales solubles en agua del ión vanadilo (VO^{2+}), por ej., carboxilatos de vanadilo, en particular oxalato de vanadilo o fosfatos de vanadilo.

Aunque dichos agentes de secado se dirigen a aplicaciones en formulaciones de tinta a base de agua y no muestran ningún efecto secante en tintas de impresión a base de aceite comunes, se ha encontrado ahora sorprendentemente que las sales de vanadilo (VO^{2+}) pueden reemplazar de manera ventajosa sin embargo en ciertas condiciones los secantes de cobalto en ciertos tipos de tintas de imprenta a base de aceite y que el sistema secante sin cobalto resultante incluso supera en ciertos aspectos a los secantes a base de cobalto y manganeso clásicos.

Sumario de la invención

Se ha encontrado que las sales de vanadio, preferiblemente vanadio tetravalente, en forma del ión vanadilo (VO^{2+}), se pueden usar como un agente secante eficaz para el curado oxidativo de una clase particular de tintas de impresión a base de aceite, que se usan, entre otros, para el procedimiento de impresión intaglio con plancha de cobre.

Se encontró que las tintas de impresión a base de aceite se pueden secar con éxito con sales de vanadio, preferiblemente sales de vanadilo, si estas tintas comprenden un tensioactivo macromolecular aniónico como se describe en la patente europea EP-A 0 340 163 (Amon et al.); cuyo contenido se incorpora en la presente memoria como referencia. La sal de vanadilo soluble, que puede ser sulfato de vanadilo, oxalato de vanadilo, etc., se añade por este medio neta o en la forma de una disolución mezclable con agua a la tinta de impresión. Alternativamente, se puede usar un producto comercial equivalente, tal como Borchers® VP 9950, que contiene iones vanadilo.

Es esencial que la tinta a base de aceite comprenda dicho tensioactivo macromolecular aniónico. La presencia de la sal de vanadio sola no da como resultado ningún efecto de secado suficiente.

Alternativamente, se puede preparar primero un compuesto secante añadiendo una sal soluble de vanadio, preferiblemente una sal de vanadilo, tal como sulfato de vanadilo, oxalato de vanadilo, etc. o un producto comercial equivalente que contiene iones vanadilo, tal como Borchers® VP 9950, neta o en forma de una disolución mezclable con agua a dicho tensioactivo macromolecular aniónico y el compuesto secante que contiene ión vanadilo, resultante, se puede añadir con posterioridad a la tinta de impresión.

También se puede añadir el compuesto de vanadio al tensioactivo macromolecular aniónico o a la tinta de impresión en otro estado de oxidación que cuatro (es decir, ión vanadilo; VO^{2+}); cabe destacar que se puede usar cualquier compuesto de vanadio soluble, con un estado de oxidación en el intervalo de +II a +V, tal como óxido de vanadio (V) (V_2O_5), metavanadato de amonio (NH_4VO_3), VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 etc.; dichas formas se convertirán finalmente *in situ* en el ión vanadilo, por hidrólisis y/o bajo la influencia de agentes reductores o de oxígeno del aire, respectivamente.

Preferiblemente, además del ión vanadilo, al menos un catión secante más, tal como ión manganeso (II) (Mn^{2+}), también está presente en el agente secante o en la tinta. El al menos un catión más se puede añadir al tensioactivo macromolecular aniónico o a la tinta de impresión de la misma manera que el ión vanadilo.

Se pueden añadir además cationes calcio y/o circonio, entre otros, como cationes secantes conjuntos (componentes

secantes secundarios). La velocidad y eficacia de secado se pueden mejorar además por la presencia de aceleradores de secado, tal como por ejemplo se describe en Gorkum et al., Coord. Chem. Rev. 249 (2.005), 1.709-1.726, especialmente en la pág. 1.719-1.722.

- 5 El agente secante (secante) se puede preparar antes como una disolución y añadir en cantidades apropiadas al tensioactivo macromolecular aniónico o a la tinta de impresión en el momento de su formulación. El disolvente para preparar el agente secante es preferiblemente agua o un disolvente orgánico que se puede diluir en agua.

10 La tinta de impresión que se tiene que secar debería contener al menos un material curable de manera oxidativa. Dichos materiales son conocidos para el experto y pueden ser naturales o de origen sintético. Materiales que se pueden curar de manera oxidativa típicos de origen natural son: aceite de linaza, aceite de tung, resina de lejías celulósicas y aceites secantes adicionales con un índice de yodo de al menos 100. Materiales que se pueden curar de manera oxidativa típicos de origen sintético son las resinas alquídicas. Se obtienen típicamente por la esterificación de una mixtura que comprende uno o más ácidos carboxílicos polihídricos o derivados de ácido, tales como anhídrido maleico, ácidos o anhídridos (orto-, iso-, tere-) ftálicos, y/o sus equivalentes hidrogenados, etc. y uno o más ácidos grasos insaturados de origen natural, con uno o más alcoholes polihídricos, tales como etilenglicol, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, etc. Los productos resultantes son, dependiendo de los materiales de partida y las condiciones del procedimiento, resinas más o menos viscosas, con más o menos grupos insaturados y más o menos grupos ácido carboxílico.

20 Además del material curable de manera oxidativa, la tinta de impresión que se tiene que secar según la presente invención debe contener un tensioactivo macromolecular aniónico (AMS, por sus siglas en inglés). Los tensioactivos macromoleculares, también referidos como tensioactivos poliméricos, son conocidos para el experto (por ej., la patente europea EP-A 0 798 320; la patente de EE.UU. 5.484.895; la patente internacional WO-A 2004/111165). Dependiendo de las funcionalidades químicas presentes, los tensioactivos macromoleculares pueden ser aniónicos, catiónicos o no iónicos. Típicamente, los tensioactivos macromoleculares comprenden una porción de la molécula polimérica que tiene una afinidad por una primera fase, por ej., una fase hidrófoba y una porción de la molécula polimérica que tiene una afinidad por una segunda fase, por ej., una fase hidrófila. El polímero AMS puede ser un copolímero de bloque que contiene un bloque de unidades monoméricas repetitivas hidrófobas y un bloque de unidades monoméricas repetitivas hidrófilas. El polímero AMS también puede ser un polímero de injerto que contiene un polímero principal o cadena principal oligomérica, con afinidad por una primera fase y cadenas poliméricas u oligoméricas pendientes, con afinidad por una segunda fase.

- 30 Los tensioactivos macromoleculares aniónicos adecuados según la presente invención deben ser capaces de interactuar con las sales de vanadio, dando como resultado así una actividad de secado eficaz dentro de las tintas de la presente invención.

Se obtiene un tensioactivo macromolecular aniónico adecuado por neutralización con bases orgánicas o inorgánicas de al menos uno de los siguientes polímeros:

- 35 a. Productos de la reacción de adición de ácido fumárico o anhídrido maleico a aceites vegetales insaturados, aductos de resinas fenólicas y aceites vegetales o resinas de tipo polibutadieno (que tienen índice de acidez comprendido entre 10 y 250 mg de KOH/g de resina), poliamidas, poliéteres.
- b. Resinas alquídicas y resinas alquídicas modificadas (resinas alquídicas modificadas fenólicas, epoxídicas, de uretano, silicona, acrílicas o vinílicas). El índice de acidez está comprendido entre 10 y 150 mg de KOH/g de resina.
- 40 c. Resinas epoxídicas y resinas epoxídicas modificadas que soportan grupos ácido carboxílico. El índice de acidez está comprendido entre 30 y 200 mg de KOH/g de resina.
- d. Resinas de poliéster saturadas y resinas de poliéster saturadas modificadas (índice de acidez entre 50 y 250 mg de KOH/g de resina).
- 45 e. Polímeros y copolímeros que contienen entre 2 y 100% de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o ácido maleico y/o ácido estirenosulfónico (índice de acidez entre 20 y 150 mg de KOG/g de resina).
- f. Productos de la reacción de condensación de colofonia y ésteres de colofonia con aceites vegetales y/o resinas de tipo fenólicas.
- g. Éteres de celulosa de tipo aniónicos.
- h. Polímeros que comprenden grupos fosfato y/o fosfonato.

- 50 La tinta de impresión para la aplicación preferida, es decir el procedimiento de impresión con plancha de cobre grabada (Intaglio), contiene además pigmentos y/o cargas, como los agentes colorantes y formadores de viscosidad. Las tintas de impresión Intaglio son de consistencia pastosa y tienen una viscosidad de al menos 3 Pa s a 40°C (velocidad de cizallamiento 1.000 s^{-1}), medido en un Haake Roto-Visco RV1. Se preparan pigmentos y cargas juntos para aproximadamente 60% del peso total de la tinta y constituyen una barrera importante para difusión de oxígeno

en la tinta impresa, reduciendo el procedimiento de secado. Dado el espesor de la capa de tinta (típicamente 50 micrómetros) que se aplica por impresión Intaglio, la eficacia del sistema secante es crucial. Los pigmentos y las cargas que se pueden usar en tintas de impresión intaglio son conocidos para el experto en la materia y no requieren descripción adicional en la presente memoria.

- 5 Las tintas de impresión Intaglio requieren además que esté presente un componente de cera en la tinta durante el procedimiento de impresión. La función de la cera es doble: primero contribuye a reducir la tiznadura. En segundo lugar, lubrica la superficie del cilindro de limpieza durante la operación de impresión, reduciendo por esto la fricción entre el cilindro de limpieza y la plancha de impresión y prolongando la duración de la vida de la cara plancha de impresión. Los componentes de cera útiles en las tintas de impresión Intaglio son conocidos para el experto. Ejemplos de componentes de cera adecuados con cera de polietileno (tal como PE 130 de Hoechst) o cera de Carnauba.

10 La tinta preferida de la presente invención comprende por lo tanto un componente de cera, así como pigmentos y/o cargas, de manera que se prepara una tinta de impresión Intaglio que tiene una viscosidad de al menos 3 Pa s a 40°C (velocidad de cizallamiento 1.000 s⁻¹), medido en un Haake Roto-Visco RV1. Por supuesto, las tintas de la presente invención pueden comprender aditivos adicionales usados tradicionalmente en las tintas de impresión intaglio y que son conocidos para el experto.

La invención describe además un procedimiento para preparar y usar la tinta de impresión intaglio de curado de manera oxidativa, así como un procedimiento para preparar y usar el compuesto secante intermedio, que contiene el tensioactivo macromolecular aniónico y el secante de vanadio.

- 20 El procedimiento para producir una tinta de impresión Intaglio de curado de manera oxidativa según la presente invención comprende la etapa de añadir una sal de vanadio, preferiblemente del ión vanadilo (VO²⁺), como el agente secante que induce oxipolimerización a una mixtura que comprende al menos un material de curado de manera oxidativa y al menos un tensioactivo macromolecular aniónico, junto con un componente de cera.

25 El procedimiento para producir un compuesto secante según la presente invención comprende la etapa de añadir una sal de vanadio, preferiblemente del ión vanadilo (VO²⁺), como el agente secante que induce oxipolimerización a un tensioactivo macromolecular aniónico en un disolvente apropiado. Los disolventes útiles para soportar el procedimiento se seleccionan del grupo que consiste en disolventes orgánicos polares, tales como tetrahidrofurano (THF) o similares. El disolvente se puede retirar una vez que los reactivos se mezclan cuidadosamente. La formación del producto es visible por el cambio de color de la mixtura de reacción de azul a verde.

- 30 Un procedimiento adicional para producir una tinta de impresión de curado de manera oxidativa comprende la etapa de añadir un compuesto secante según la invención a al menos un material de curado de manera oxidativa, preferiblemente a una resina alquídica.

El compuesto secante según la invención se puede usar en una tinta de impresión de curado de manera oxidativa, preferiblemente en una tinta de impresión intaglio de plancha de cobre grabada. La tinta resultante se puede usar para imprimir documentos de seguridad, en particular para impresión de billetes.

35 Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 ilustra de manera esquemática la naturaleza química del vanadio que contiene compuesto secante de la presente invención. El compuesto secante contiene vanadio preferiblemente en el estado de oxidación (4+) (ión vanadilo, VO²⁺), ligado a grupos carboxilato del tensioactivo macromolecular aniónico (AMS), en presencia de moléculas de agua. El AMS también puede contener restos de ácido graso, que pueden estar insaturados y que están unidos a una cadena principal de polímero.

La Fig. 2 muestra espectros de reflectancia Vis/NIR (por sus siglas en inglés) (400 a 1.100 nm) de:

- a) El tensioactivo macromolecular aniónico (AMS);
 b) el compuesto secante que contiene vanadio de la presente invención, consta de tensioactivo macromolecular aniónico y sulfato de vanadilo (AMS-VOSO₄);
 45 c) una resina alquídica dopada con sulfato de vanadilo (Alquid-VOSO₄);
 d) una resina de poliacrilato dopada con sulfato de vanadilo (PA-VOSO₄)
 e) sulfato de vanadilo hidratado (VOSO₄ = VO (SO₄) *5H₂O)

Descripción detallada de la invención

- 50 La tinta de impresión de curado de manera oxidativa según la presente invención, destinada al uso en el procedimiento de impresión con plancha de cobre grabada (Intaglio), comprende, entre sus componentes macromoleculares, al menos un material curable de manera oxidativa y al menos un tensioactivo macromolecular

aniónico y se caracteriza por que una sal de vanadio, preferiblemente del ión vanadilo (VO^{2+}), está presente como el agente secante primario que induce oxipolimerización. Las tintas para dicho procedimiento de impresión Intaglio también deben contener un componente de cera.

5 El material curable de manera oxidativa es preferiblemente una resina alquídica, tal como se obtiene por la condensación conjunta (esterificación) a 180°C a 240°C de:

i) uno o más poli(ácidos carboxílicos), tales como ácidos *orto*-, *iso*- o *ter*-ftálicos, ácido *orto*-tetrahidroftálico, ácido fumárico, ácido maleico o un correspondiente anhídrido de los mismos;

ii) uno o más alcoholes polihídricos, tales como glicol, trimetiloetano, pentaeritritol, sorbitol, etc., y

10 iii) uno o más ácidos grasos insaturados, tales como ácidos grasos de aceite de linaza, aceite de tung o resinas de lejías celulósicas.

Dicha condensación y las respectivas condiciones para obtener productos útiles para el fin de preparar un aglutinante de tinta son conocidas para el experto. En general, los materiales curables de manera oxidativa son conocidos para el experto y no se requiere que se describan con detalle en la presente memoria.

15 Un aceite secante que se encuentra en la naturaleza, tal como aceite de linaza o aceite de tung, también se puede usar como el material curable de manera oxidativa.

20 Los tensioactivos macromoleculares aniónicos que se tienen que usar en la presente invención son conocidos para el experto. Estos compuestos y métodos para prepararlos se han descrito con detalle en la bibliografía de patentes, por ejemplo, en la patente europea EP-0 340 163 A1, incorporándose el respectivo contenido de los mismos en la presente memoria como referencia. Se pueden usar diversos métodos químicos para preparar el tensioactivo macromolecular aniónico; se proporcionaron anteriormente métodos químicos típicos y en la parte de ejemplo de la presente descripción. Estos productos se caracterizan en general por un peso molecular del orden de 2.000-5.000 g/mol y por un alto número de grupos carboxilato (índice de acidez típico en el estado protonado de hasta 250 mg de KOH/g), de manera que dan como resultado una completa solubilidad en disolución acuosa básica a baja fuerza iónica (típicamente en NaOH al 0,1% a 1%).

25 La tinta de impresión puede comprender, además de la sal de un catión vanadio, un segundo agente secante primario, tal como la sal de un catión elegido de los cationes de manganeso, hierro, cobre y cerio; se prefiere el catión manganeso (II). La presencia de agentes secantes primarios adicionales mejora la velocidad de secado y el secado en profundidad de la tinta.

30 La tinta de impresión puede comprender además y de manera ventajosa al menos un agente secante secundario (secante conjunto), tal como la sal de un catión elegido de los cationes de calcio, circonio, estroncio, bario, bismuto, cinc y estaño; se prefieren los cationes calcio o circonio. Los agentes secantes secundarios no muestran efecto secante por sí mismos, pero aumentan la actividad de los agentes secantes primarios cuando se usan junto con ellos.

La tinta de impresión puede comprender adicionalmente al menos un acelerador del secado.

35 En vez de formular directamente la sal de vanadio en la tinta de impresión de curado de manera oxidativa, se puede preparar previamente un compuesto secante. El compuesto secante comprende al menos un tensioactivo macromolecular aniónico y una sal de vanadio, preferiblemente del ión vanadilo (VO^{2+}) como el componente que induce oxipolimerización. Dicho compuesto secante se mezcla en una tinta de impresión de curado de manera oxidativa en una etapa posterior.

40 La preparación de un compuesto secante que contiene el compuesto de vanadio y los otros componentes secantes y su posterior introducción en la tinta tiene la ventaja de facilitar la distribución homogénea del agente secante por todo el volumen de la tinta de impresión. Es destacadamente más fácil mezclar de manera homogénea primero el volumen bajo requerido de agente secante con el tensioactivo macromolecular aniónico de baja viscosidad y mezclar después este volumen mayor con el resto de la tinta de impresión, en vez de mezclar directamente el bajo volumen de agente secante de manera homogénea con el alto volumen de la tinta de impresión altamente viscosa.

45 Se ha encontrado que la actividad secante es un resultado de la combinación del catión vanadio y el tensioactivo macromolecular aniónico (AMS). Por ejemplo, el Sulfato de vanadilo solo no seca una tinta grasa que no contenga el tensioactivo macromolecular aniónico. En el "dopado" de una tinta grasa con el AMS, se observa la acción secante de la sal de vanadio, sin embargo.

50 La formación de un compuesto entre el AMS y el catión vanadilo es también aparente visualmente; sulfato de vanadilo, así como las disoluciones acuosas de sales de vanadilo tienen un color azul, mientras el compuesto del catión vanadilo con el AMS es verde. El efecto se ilustra por los espectros de reflexión proporcionados en la Fig. 2. Estos espectros se obtuvieron de extracciones sobre un fondo de reflectancia blanco; los valores de la intensidad no están a escala.

La Fig. 2 muestra, además de los espectros del AMS (que es aproximadamente transparente desde 400 nm a 1.100 nm) y de sulfato de vanadilo pentahidratado (VOSO_4 , que presenta dos picos de absorción a 620 nm y 760 nm), el espectro del compuesto del AMS con sulfato de vanadilo ($\text{AMS}+\text{VOSO}_4$), que se caracteriza por una absorción en la parte ultravioleta (UV) del espectro, por debajo de 400 nm, así como dos picos de absorción distintos a 600 nm y a 810 nm. El producto de adición de una resina alquídica con sulfato de vanadilo ($\text{Alquid}+\text{VOSO}_4$), que no es eficaz como compuesto secante (es decir, en la que el resto alquídico no es un tensioactivo macromolecular aniónico según la presente invención), muestra picos de absorción a 620 nm y a 760 nm, similar al espectro de sulfato de vanadilo solo. El producto de adición de resina de poliacrilato con sulfato de vanadilo ($\text{PA}+\text{VOSO}_4$) muestra picos de absorción a 580 nm y a 820 nm y también es eficaz como compuesto secante; la resina de poliacrilato puede servir por supuesto como AMS. Tendremos a asociar dicho color verde y los picos de absorción del vanadilo a 600 nm o por debajo y a 800 nm o por encima con la acción secante.

La Figura 1 representa de manera esquemática una posible estructura química del agente secante activo como la combinación de lo siguiente, que se sabe que requiere los elementos: un catión vanadilo (VO^{2+}), coordinado a grupos carboxilato del polímero AMS de manera que se obtenga neutralidad de cargas, así como a una o más moléculas de agua de manera que se obtenga un entorno de coordinación de al menos seis átomos alrededor del ión vanadio. En el dibujo, los grupos carboxilato se representan por dos carboxilatos aromáticos; también pueden ser, sin embargo, como es evidente a partir del ejemplo de poliacrilato, carboxilatos alifáticos. Puede haber grupos químicos adicionales en el agente secante, tal como restos ácido graso insaturados o saturados.

El compuesto secante puede comprender adicionalmente un segundo agente secante primario, tal como la sal de un catión seleccionado del grupo que consiste en los cationes de manganeso, hierro, cobre y cerio, preferiblemente el catión manganeso (II). Se sabe que el manganeso mejora el secado en profundidad de tintas Intaglio y se usa en la actualidad junto con los secantes de cobalto.

Además, el compuesto secante puede comprender al menos un agente secante secundario (secante conjunto), tal como la sal de un catión seleccionado del grupo que consiste en los cationes: calcio, circonio, estroncio, bario, bismuto, cinc y estaño, preferiblemente los cationes calcio o circonio. Puede comprender además un acelerador del secado.

La cantidad de vanadio en el agente o compuesto secante según la presente invención está en el intervalo de entre 2% y 20%.

La cantidad del catión secante adicional opcional, tal como manganeso, en el agente o compuesto secante está en el intervalo de entre 2% y 20%.

Los procedimientos para producir la tinta de impresión de curado de manera oxidativa de la invención, así como para producir el compuesto secante, se proporcionan en los ejemplos. Estos métodos son conocidos para el experto y no requieren descripción detallada adicional en la presente memoria.

La tinta de impresión de curado de manera oxidativa según la invención es adecuada en particular para preparar tintas para procedimiento de impresión con plancha de cobre grabada (Intaglio), tal como se usa para la impresión de documentos de seguridad, en particular de billetes. Las tintas Intaglio para esta última aplicación presentan una necesidad particular de un secado superficial rápido, para permitir una alta velocidad de producción, junto con un secado en profundidad eficaz, para conferir resistencia a la circulación a los documentos. Las tintas Intaglio en billetes se aplican en una capa bastante gruesa (típicamente 30 a 50 micrómetros), sobresaliendo de la superficie del papel; la impresión en los billetes se expone por lo tanto a contacto mecánico y a abrasión.

En la impresión, la tinta se debe secar así rápidamente en la superficie, para evitar tiznaduras en la pila de láminas impresas. Durante las horas o días después de la impresión, la tinta impresa debe secarse en profundidad con eficacia, para hacer el documento resistente al agua, disolventes y productos químicos domésticos comunes, es decir dispuestos para circulación.

Se explica ahora la invención además con la ayuda de realizaciones no limitantes ejemplares:

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de diversos tensioactivos macromoleculares aniónicos, que se pueden usar para preparar la tinta de impresión o el compuesto secante según la presente invención. Para la preparación del compuesto secante, se usa preferiblemente un resto alquídico no secante, para evitar problemas de auto-reticulación, que harían el producto insoluble.

A. Preparación de tensioactivos macromoleculares aniónicos (AMS):

1. Resina fenólica modificada con colofonia aniónica:

Se hicieron reaccionar primero 60 partes de resina fenólica modificada con colofonia (Robert Kraemer GmbH: Bremapal 2120) con 25 partes de aceite de tung bruto a 220°C durante dos horas. Se disolvió después el producto en

15 partes de un aceite de parafina (intervalo de ebullición 170-260°C). El índice de acidez por peso fue entre 75 y 90 mg de KOH/g de resina. El peso molecular promedio, determinado por análisis GPC, fue 2.000 g/mol. Se neutralizó el producto con una disolución acuosa de hidróxido de potasio al 25% a un pH de 8. El índice de acidez resultante final estuvo por debajo de 10 mg de KOH/g de resina.

5 2. Resina alquídica modificada con acrílico aniónica:

Se preparó una resina alquídica que contenía pentaeritritol (5,0 g), etilenglicol (10,0 g) y glicerol monoalil éter (20,0 g) como los componentes de poliol, ácido isoftálico (7,0 g) y anhídrido maleico (13,0 g) como los componentes de poliácido y ácido graso de resinas de lejías celulósicas (45,0 g) como el componente de ácido graso, por policondensación a 220°C, para proporcionar un índice de acidez por peso de 10 mg de KOH/g. Se diluyó el producto
10 resultante con metil etil cetona a un contenido en sólidos de 60%. Se añadieron después ácido acrílico (7,0 g), metacrilato de butilo (10,0 g) y peróxido de benzoílo (0,2 g) y se calentó la mixtura a 80°C - 120°C durante tres horas. Se retiró la metil etil cetona y se diluyó el producto con un aceite de parafina de ebullición alta (Magie 500) a un contenido en sólidos de 80%. El índice de acidez final estuvo entre 40 y 50 mg de KOH/g de resina y el peso
15 molecular medio numérico, determinado por análisis GPC, fue aproximadamente 3.500 g/mol. Se neutralizó el producto con una disolución acuosa al 10% de hidróxido de litio para alcanzar un valor de pH de 7,5. El índice de acidez final estuvo por debajo de 15 mg/g de resina.

3. Resina alquídica aniónica:

Se sintetizó una resina alquídica de longitud media que soportaba grupos carboxílicos por policondensación a 220°C de pentaeritritol (15,0 g), glicerol (8,0 g), anhídrido ftálico (16,0 g) y ácidos grasos de aceite de linaza (61,0 g), para
20 proporcionar un índice de acidez por debajo de 10 mg de KOH/g de resina, seguido por adición adicional de anhídrido ftálico (19,0 g) a 150°C, que se permitió que reaccionara durante una hora para proporcionar un índice de acidez por peso de 60 mg de KOH/g de resina. Se diluyó después el producto en un aceite de parafina de ebullición alta (Magie 500) a un contenido en sólidos de 80%. El peso molecular medio numérico, determinado por análisis GPC, fue
25 aproximadamente 3.000 g/mol. Se neutralizó el producto con una disolución acuosa al 20% de hidróxido de litio a un pH final de 8.

4. Resto alquídico no secante:

Se calentó pentaeritritol (17 g), ácido esteárico (35,5 g), glicerina (1 g), anhídrido tetrahidrofúlico (1 g) y metil isobutil cetona (150 ml) en nitrógeno a 155°C durante 3 h 30 min. Se retiró el agua por destilación azeotrópica. En esa fase se
30 redujo la temperatura a 120°C y se añadió anhídrido tetrahidrofúlico (59,3 g). Después de dos horas más a 120°C, se separó por destilación la metil isobutil cetona a vacío. El resto alquídico no reactivo resultante (96,2 g) tenía un índice de acidez por peso de 194 mg de KOH/g.

B. Preparación de un compuesto secante a base de vanadilo macromolecular:

Se calentó el resto alquídico no secante (50 g) del ejemplo A.4 y THF (Tetrahidrofurano, 75 g) a 65°C. Se añadió gota a gota una disolución acuosa al 40% de hidróxido de potasio (23,5 g) durante 5 min. Se añadió sulfato de vanadilo
35 pentahidratado (40,8 g) y se mantuvo la temperatura a 65°C durante 1 h 45 min. Se retiraron después THF y agua por destilación a 55°C a vacío. Se obtuvo un sólido quebradizo verde oscuro (93 g). Se redujo a un polvo por molienda.

C. Tintas de impresión Intaglio que secan de manera oxidativa:

1. Preparación de tintas Intaglio.

a. Tintas que contienen tensioactivo macromolecular aniónico.

40 Las tintas de impresión Intaglio que secan de manera oxidativa se prepararon por mezcla cuidadosa de todos los componentes de la tinta, excepto el agente secante. Se molió la pasta resultante en un molino de tres rodillos en dos pases (un primer pase a presión de 500 kPa (5 bar)), un segundo pase a 800 kPa (8 bar)). El agente secante (secante) se añadió antes de un tercer pase en el molino de tres rodillos a 500 kPa (5 bar)). La viscosidad de la tinta se ajustó a aproximadamente 8 Pa s a 40°C (velocidad de cizallamiento 1.000 s⁻¹). El contenido en sólidos de la tinta
45 resultante fue del orden de 40%.

Componentes	Cantidad (% en peso)
Resina alquídica aniónica del ejemplo A.3 (*)	195
Vialkyd AR 680 (Surface Specialities) diluido en PKWF 1/3 (Dow)	135
resina fenólica FN5 (Schenectady Europe) cocida en aceite de tung y diluida con PKWF 1/3 (Dow)	60
Cera de carnauba	30
Cera de polietileno PE 130 (Hoechst)	40
Talco	15
Negro Especial 4 (Degussa)	100
PKWF 6/9 AF (Dow)	45
Carbonato de calcio (yeso)	355
Agente secante (según la Tabla 1)	25
Total	1.000

(*) Se puede reemplazar con los cambios necesarios por resina fenólica modificada con colofonia (ejemplo A.1) o por resina alquídica modificada con acrílo aniónica (ejemplo A.2).

b. Tintas que no contienen tensioactivo macromolecular aniónico.

5 Las siguientes fórmulas se prepararon según el procedimiento descrito para tintas que contienen tensioactivo macromolecular.

Componentes	Cantidad (% en peso)
Vialkyd SAL 766 (Surface Specialities)	165
Tensioactivo sulfonado de bajo peso molecular	30
Vialkyd AR 680 (Surface Specialities) diluido con PKWF 1/3	135
resina fenólica FN5 cocida en aceite de tung y diluida con PKWF 1/3 AF	60
Cera de carnauba	30
Cera de polietileno PE 130 (Hoechst)	40
Talco	15
Negro Especial 4 (Degussa)	100
PKWF 6/9 AF	45
Carbonato de calcio (yeso)	355
Agente secante (según la Tabla 1)	25
Total	1.000

2. Ensayos de secado y resistencia

10 Los resultados de los ensayos de secado y resistencia se resumen en la Tabla 1. Las tintas que no contienen tensioactivo macromolecular aniónico (AMS) no se pueden secar con Sulfato de vanadilo como el único agente secante, mientras el sulfato de cobalto muestra una acción secante en circunstancias similares. Se eligió una

concentración media del agente secante de 0,15%, cuando se calcula sobre el peso total de la tinta, en este ejemplo de ensayo.

Las tintas que contienen la resina alquídica aniónica (del ejemplo A.3, anterior) como el tensioactivo macromolecular aniónico (AMS) se pueden secar con sulfato de vanadilo a dicha concentración como el único agente secante. El compuesto de vanadilo es incluso más eficaz (tiempo de secado más corto) que una cantidad equivalente de sulfato de cobalto u octoato de cobalto. El oxalato de vanadilo muestra una acción secante incluso más rápida.

El agente de secado más eficaz a baja concentración de vanadio, estudiado en el presente contexto, fue una mixtura que comprendía 0,02% de VO^{2+} , 0,1% de Mn^{2+} y 0,2% de Zr^{4+} , cuando se calcula sobre el peso total de la tinta ("Nuevo agente"). El tiempo de secado de la tinta fue más corto (29 horas) que el de la misma tinta con el agente de secado habitual (que comprende 0,02% de Co^{2+} , 0,1% de Mn^{2+} y 0,2% de Zr^{4+} , cuando se calcula sobre el peso total de la tinta).

Las tintas secadas con el "nuevo agente" mostraron también excelente realización en cuanto a tiznaduras y secado, donde en ambos casos se obtuvieron los mejores resultados (Tabla 1).

Tabla 1

Ejemplo	AMS	Agente secante	Co (%)	V (%)	Mn (%)	Zr (%)	Secado (*)	Tiznadura (**)	Tiempo de secado (***) (h)
C. 1.a	Resina alquídica aniónica (ej. A.3)	No	0	0	0	0	1	1	>240
		Sulfato de cobalto	0,15	0	0	0	3,5	4	30
		Octoato de cobalto ¹	0,15	0	0	0	3,5	4	47
		Sulfato de vanadilo	0	0,15	0	0	4,5	5	22
		Oxalato de vanadilo	0	0,15	0	0	4,5	5	16
		Agente habitual $\text{Co}^1/\text{Mn}^2/\text{Zr}^3$	0,02	0	0,1	0,2	2,5	4	40
		Nuevo agente $\text{V}^4/\text{Mn}^2/\text{Zr}^3$	0	0,02	0,1	0,2	5	4,5	29
C. 1.b	no	Sulfato de cobalto	0,15	0	0	0	4	2,5	50
	no	Sulfato de vanadilo	0	0,15	0	0	2,5	2	220

¹ Cobalto Octasoligen de Borchers

² Manganeso Octasoligen de Borchers

³ Circonio Octasoligen de Borchers

⁴ disolución acuosa al 6% de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en vanadio

(*) Las valoraciones del secado se determinaron por el método de contra-presión 24 horas después de impresión; los valores se atribuyen como sigue:

1: sin secado

5 2: mal secado

3: secado medio

4: buen secado

5: secado completo

El límite tolerable para el secado a las 24 horas es 3 a 4.

10 (**) Las valoraciones de las tiznaduras se determinaron 24 horas después de impresión; los valores se atribuyen como sigue:

1: tiznadura completa ('copia completa')

2: tiznadura marcada

3: tiznadura media

15 4: ligera tiznadura

5: sin tiznadura

El límite tolerable para la tiznadura a 24 horas es 4,5.

(***) Los tiempos de secado se determinaron en un registrador de tiempo de secado BK, usando tiras de vidrio de impresión con agujas que se desplazan, conforme a ASTM D 5895, como conoce el experto.

20

REIVINDICACIONES

1. Tinta de impresión de curado de manera oxidativa para el procedimiento de impresión Intaglio de plancha de cobre grabada, que comprende:

a. al menos un material curable de manera oxidativa, preferiblemente una resina alquídica;

5 b. al menos un tensioactivo macromolecular aniónico;

c. al menos un componente de cera;

d. pigmento y/o carga a una viscosidad total de la composición de tinta de al menos 3 Pa s a 40°C y una velocidad de cizallamiento de 1.000 s⁻¹;

caracterizada por que

10 la tinta comprende además una sal de vanadio, preferiblemente del ión vanadilo (VO²⁺), como el agente secante que induce oxipolimerización primario.

2. Tinta de impresión según la reivindicación 1, caracterizada por que la tinta comprende adicionalmente al menos una sal de un segundo catión secante primario seleccionado del grupo que consiste en los cationes de manganeso, hierro, cobre y cerio, preferiblemente el catión manganeso (II).

15 3. Tinta de impresión según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada por que la tinta comprende adicionalmente al menos un catión secante conjunto seleccionado del grupo que consiste en cationes calcio, circonio, estroncio, bario, bismuto, cinc y estaño, preferiblemente el catión calcio o el circonio.

4. Tinta de impresión según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la tinta comprende adicionalmente al menos un acelerador del secado.

20 5. Compuesto secante para uso en una tinta de impresión de curado de manera oxidativa, que comprende al menos un tensioactivo macromolecular aniónico y una sal de vanadio, preferiblemente del ión vanadilo (VO²⁺), como el agente secante que induce oxipolimerización primario.

6. Compuesto secante según la reivindicación 5, caracterizado por que el compuesto comprende adicionalmente al menos una sal de un segundo catión secante primario seleccionado del grupo que consiste en los cationes de manganeso, hierro, cobre y cerio, preferiblemente el catión manganeso (II).

7. Compuesto secante según una de las reivindicaciones 5 a 6, caracterizado por que el compuesto comprende adicionalmente al menos una sal de un catión secante conjunto seleccionado del grupo que consiste en cationes calcio, circonio, estroncio, bario, bismuto, cinc y estaño, preferiblemente el catión calcio o el circonio.

30 8. Compuesto secante según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que el compuesto comprende adicionalmente al menos un acelerador del secado.

9. Procedimiento para producir una tinta de impresión de curado de manera oxidativa para el procedimiento de impresión intaglio de plancha de cobre grabada, que comprende la etapa de añadir junto una sal de vanadio, preferiblemente del ión vanadilo (VO²⁺), como el agente secante que induce oxipolimerización primario, al menos un material curable de manera oxidativa, al menos un tensioactivo macromolecular aniónico, al menos un componente de cera y pigmento y/o carga a una viscosidad total de la composición de tinta al menos 3 Pa s a 40°C y una velocidad de cizallamiento de 1.000 s⁻¹.

10. Procedimiento para producir un compuesto secante, que comprende la etapa de añadir una sal de vanadio, preferiblemente del ión vanadilo (VO²⁺), como el agente secante que induce oxipolimerización, a al menos un tensioactivo macromolecular aniónico.

40 11. Procedimiento para producir una tinta de impresión de curado de manera oxidativa, que comprende la etapa de añadir un compuesto secante según una de las reivindicaciones 5 a 8 a al menos un material curable de manera oxidativa, preferiblemente una resina alquídica.

12. Uso de un compuesto secante según una de las reivindicaciones 5 a 8 en una tinta de impresión de curado de manera oxidativa, preferiblemente una tinta de impresión intaglio de plancha de cobre grabada.

45 13. Uso de una tinta de impresión de curado de manera oxidativa según una de las reivindicaciones 1 a 4, para imprimir documentos de seguridad, en particular para la impresión de billetes.

Fig. 1

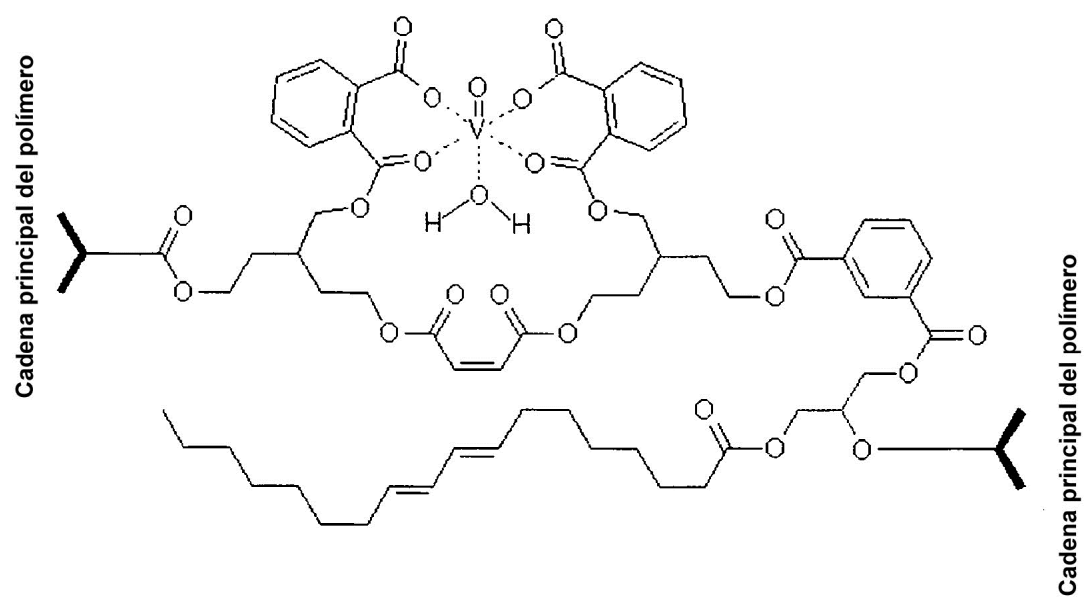


Fig. 2