

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 096**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/03** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2013 PCT/EP2013/073585**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14086556**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2013 E 13789324 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2928973**

54 Título: **Composiciones de tinta que seca con oxidación**

30 Prioridad:

**07.12.2012 EP 12196115**

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

**23.11.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GLASSEY, ANCA y  
LEPRINCE, CÉCILE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 691 096 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**

Composiciones de tinta que seca con oxidación

5 La presente invención se relaciona con el campo de tintas o composiciones adecuadas para impresión de documentos de seguridad. En particular la presente invención se relaciona con el campo de tintas que secan con oxidación, adecuadas para impresión offset, de tipografía y huecograbado.

Base de la invención

10 Las tintas o composiciones que secan con oxidación (en lo sucesivo denominadas como "tintas que secan con oxidación") se refieren a tintas que secan mediante oxidación en presencia de oxígeno, en particular en la presencia del oxígeno de la atmósfera. Durante el proceso de secado, el oxígeno se combina con uno o más componentes del vehículo de la tinta, convirtiendo la tinta a un estado semisólido o sólido. El proceso puede ser acelerado mediante el uso de catalizadores, tales como sales metálicas y/o mediante la aplicación de un tratamiento térmico. Durante la impresión convencional de tintas que secan con oxidación, el proceso de secado procede durante algunas horas a algunos días.

15 Preferiblemente, las tintas que secan con oxidación comprenden catalizadores o agentes de secado (también denominados en la técnica como secantes, agentes secantes, desecantes o agentes de desecación) para iniciar el proceso de oxidación. Los ejemplos de agentes de secado incluyen sales orgánicas o inorgánicas de metal(es), jabones metálicos de ácidos orgánicos, complejos metálicos y sales de complejos metálicos. Los agentes de secado conocidos comprenden metales tales como por ejemplo cobalto, cobre, manganeso, cerio, zirconio, bario, estroncio, litio, bismuto, calcio, vanadio, zinc, hierro y mezclas de ellos. Los ejemplos típicos de sales adecuadas incluyen, sin limitación, aniones tales como por ejemplo haluros, nitratos, sulfatos y carboxilatos.

20 En particular, las sales de cobalto son ampliamente usadas como agentes de secado para tintas y recubrimientos, debido a su elevada eficiencia de oxidación y su robustez, es decir su eficiencia permanece elevada independientemente de las composiciones de recubrimiento.

25 Se han usado catalizadores que comprenden otros metales, tales como por ejemplo manganeso, cerio, zirconio, bismuto, calcio, zinc e hierro, como catalizadores para el proceso de secado de tintas que secan con oxidación. Sin embargo, su eficiencia de secado por oxidación tiende a ser más débil cuando se compara con los catalizadores de cobalto. Además, la robustez del catalizador es más restringida, comparada con los catalizadores convencionales de cobalto.

30 Existe alguna preocupación creciente acerca de agentes de secado que contienen cobalto, por razones de problemas de salud y medio ambiente. Los compuestos de cobalto están bajo creciente observación y, debido a su presunta actividad reprotóxica y a nuevas regulaciones tales como REACH, de manera creciente están siendo reclasificados en categorías más tóxicas. Por ejemplo, la toxicidad ambiental del ampliamente usado agente de secado octoato de cobalto es ahora indicada como muy tóxica para organismos acuáticos; previamente fue clasificado como N, R51/53; la nueva evaluación de la toxicidad de este producto requiere una clasificación como R52/R53 para productos entre 0.25 y 2.5 % en peso de éste compuesto de cobalto.

35 Además, se sabe que cuando los agentes de secado que contienen cobalto se mezclan con recubrimientos o tintas, tienen una tendencia negativa a producir decoloración y/o amarillamiento de dichos recubrimientos y tintas.

En un intento por suministrar nuevos agentes de secado más amigables con el medio ambiente, se ha desarrollado una variedad de compuestos.

40 Se han desarrollado compuestos que contienen manganeso, como agentes de secado para recubrimientos o tintas. E. Bouwman y R. van Gorkum divulgan complejos de manganeso, pentadiona y biperidilo como agentes de secado para pinturas alquídicas, en particular para el entrecruzamiento con oxidación de linoleato de etilo (J. Coat Technol Res 4(4) (2007, 491-503). Los documentos WO 2008/003652 A1 y WO 2011/083309 A1 divulgan catalizadores a base de complejos de hierro-manganeso, que contienen ligandos polidentados para resinas con base alquídica que secan al aire. El documento EP 1 564 271 B1 divulga agentes de secado que consisten en una combinación de sales de hierro y manganeso de ácidos grasos. Los documentos WO 2011/098583 A1, WO 2011/098584 A1 y WO 45 2011/098587 A1 divulgan composiciones de recubrimiento de secado con oxidación, que comprenden polímeros que contienen residuos de ácidos grasos insaturados y complejos de sales de manganeso, como catalizadores de secado.

50 La principal desventaja de las sales conocidas de manganeso es su tendencia a causar el amarillamiento del recubrimiento (European Coating Journal 03 (2005), 84).

Se han desarrollado agentes de secado que contienen vanadio, como agentes de secado para recubrimientos o

tintas. El documento EP 870 811 A2 divulga complejos de vanadio como agentes de secado para lacas que secan con oxidación. El documento EP 2 014 729 A1 divulga tintas para impresión en huecograbado, que comprende una sal de vanadio como agente de secado.

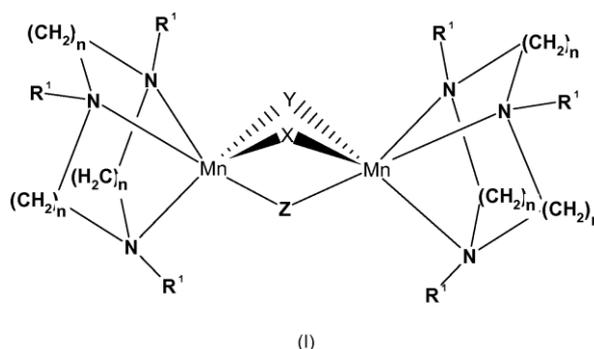
5 El documento EP 1 382 648 A1 divulga complejos de metales, tales como vanadio, manganeso, hierro, níquel, cobre y cerio, adecuados como agentes de secado que tienen además propiedades antipelado.

Los desarrollos recientes en el campo de agentes de secado para alquídicos de oxidación útiles como aglutinantes poliméricos, han sido revisados por Soucek y Wu en Progress in Organic Coatings (2012) 73, 435-454. Sin embargo, ninguno de estos agentes de secado es tan reactivo y universal como los agentes de secado que tienen cobalto, conocidos en la técnica. Los agentes de secado alternativos tienden también frecuentemente a producir amarillamiento y bronceado indeseados del recubrimiento seco. Además, los agentes de secado alternativos causan frecuentemente problemas de estabilidad al almacenamiento, relacionados con la formación de piel dentro del contenedor de tinta y requieren la adición de elevadas concentraciones de agentes anti-pelado.

10 Por ello, existe una necesidad por tintas que secan con oxidación, que comprendan agentes de secado amigables con el medio ambiente, que exhiben secado eficiente y robusto, mientras mantienen buenas características de no amarillamiento, con el uso y el tiempo.

### Resumen

Se ha hallado sorprendentemente que las tintas que secan con oxidación, que comprenden por lo menos un barniz que seca con oxidación y uno o más compuestos de complejo neutro de manganeso que tienen la fórmula (I)



20 en la que

R¹ son idénticos o diferentes uno de otro y seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilos C₁-C₁₈, alquénilos C₁-C₁₈, alquínilos C₁-C₁₈ y cicloalquilos C₃-C₁₂;

n es un entero en un intervalo entre 1 y 5;

X, Y y Z son R²COO⁻ idénticos o diferentes uno de otro;

25 R² son idénticos o diferentes uno de otro y están seleccionados de entre el grupo que consiste en H, alquilos C₁-C₁₈, alquénilos C₁-C₁₈, alquínilos C₁-C₁₈, cicloalquilos C₃-C₁₂, cicloalquénilos C₃-C₁₂, heterocicloalquilos C₁-C₁₂ y aralquilos C₇-C₁₂,

30 como catalizadores con oxidación o agentes de secado, adecuados para impresión mediante un proceso offset, proceso de tipografía o proceso de huecograbado sobre sustratos no porosos seleccionados de entre el grupo que consiste en materiales de polímero, materiales compuestos, metales o materiales metalizados y combinaciones de ellos, combinan un corto tiempo mientras exhiben buenas características de no amarillamiento durante el uso y el tiempo y mientras son ambientalmente amigables.

### Descripción detallada

35 Deben usarse las siguientes definiciones para interpretar el significado de los términos discutidos en la descripción y citados en las reivindicaciones.

Como se usa aquí, el artículo "un" indica uno así como más de uno y no necesariamente limita su nombre referente al singular.

Como se usa aquí, el término "aproximadamente" indica que la cantidad o valor en cuestión puede ser el valor designado o algún otro valor aproximado al mismo. Se pretende que las frases lleven a que valores similares dentro

de un intervalo de +/- 5% del valor indicado, promuevan resultados o efectos equivalentes, de acuerdo con la invención.

El término "composición" se refiere a cualquier composición que es capaz de formar un recubrimiento sobre un sustrato sólido y que puede ser aplicada preferencialmente pero no exclusivamente mediante un procedimiento de impresión. Como se usa aquí, el término "composición de tinta de huecograbado" se refiere a una composición de tinta que es aplicada mediante un procedimiento de impresión en huecograbado, también denominado como procedimiento de impresión de dado de acero con placa de cobre grabada.

Como se usa aquí, el término "y/o" o "o/y" indica que pueden estar presentes todos o sólo uno de los elementos de dicho grupo. Por ejemplo, "A y/o B" indicará "sólo A, o sólo B, o tanto A como B".

Como se usa aquí, el término "por lo menos" es indicado para definir uno o más de uno, por ejemplo uno o dos o tres.

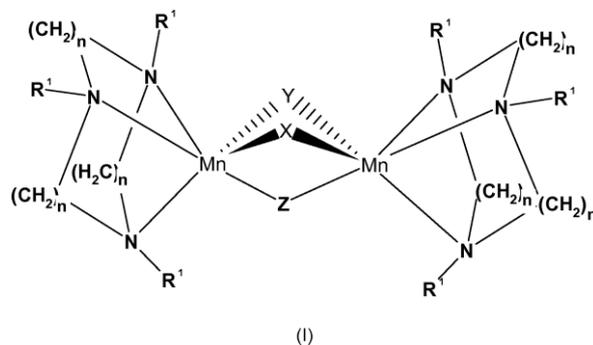
El término "documento de seguridad" se refiere a un documento que usualmente está protegido contra falsificación o fraude mediante por lo menos un rasgo de seguridad. Los ejemplos de documentos de seguridad incluyen sin limitación, documentos valores y bienes comerciales de valor.

El término "compuesto de complejo neutro de manganeso" se refiere a un compuesto que comprende uno o más cationes manganeso, uno o más ligandos mono- o polidentados y uno o más ligandos aniónicos. Los cationes y los ligandos son seleccionados de modo que la carga electrónica total del complejo es cero.

El término "amarillamiento" se refiere a la tendencia de algunas tintas o recubrimientos para tornarse amarillentos, por lo tanto para cambiar su color, por secado, curado y/o envejecimiento. El comportamiento de amarillamiento o no amarillamiento está caracterizado por la variación del color por secado, curado y/o envejecimiento, dado por uno o más parámetros del sistema CIE(1976), es decir L\*, a\* y/o b\*, en los que L\* es la coordenada vertical de un sistema tridimensional de colores y tiene valores de 0 (negro) a 100 (para blanco); a\* es la coordenada horizontal de valores que varían de -80 (verde) a +80 (rojo) y b\* es la coordenada horizontal de los valores que varían de -80 (azul) a +80 (amarillo). En Physics, Chemistry and Technology vol. 3, No 2, 2005, pp. 205-216 pueden hallarse más detalles respecto al sistema CIE (1976). En particular, el comportamiento de amarillamiento o no amarillamiento de una tinta o recubrimiento puede caracterizarse por la variación de b\* con el tiempo, bien sea bajo condiciones normales (por ejemplo condiciones de laboratorio) o bajo envejecimiento térmico (por ejemplo en un horno a 60°C). El amarillamiento puede ser perceptible en particular con capas de tinta blanca y transparente. El amarillamiento puede ser causado por productos tales como por ejemplo productos de oxidación o descomposición formados durante el secado o el curado de la tinta o el recubrimiento, y/o por productos formados por descomposición de los componentes de tinta o composición de recubrimiento en el curso del envejecimiento.

El término "bronceado", también denominado a veces "brillo diferencial", se refiere a un problema observado con algunas combinaciones específicas de tinta y sustrato, en las que una superficie impresa comprende algunas regiones oscurecidas que exhiben una apariencia similar al bronce.

El uno o más compuestos de uno o más complejos neutros de manganeso, adecuados como catalizadores de oxipolimerización, descritos aquí son compuestos de la estructura general (I) o mezclas de diferentes compuestos de la estructura general (I):



en la que

R<sup>1</sup> son idénticos o diferentes uno de otro y seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alqueniilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquiniilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> y cicloalquilos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>;

n es un entero en el intervalo entre 1 y 5, preferiblemente entre 2 y 5;

X, Y y Z son R<sup>2</sup>COO<sup>-</sup> idénticos o diferentes uno de otro;

R<sup>2</sup> son idénticos o diferentes uno de otro y seleccionados de entre el grupo que consiste en H, alquilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquénilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquínilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquénilos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, heterocicloalquilos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y aralquilos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>,

5 Más preferiblemente, el uno o más compuestos de uno o más manganeso neutros, adecuados como catalizadores de oxipolimerización o agentes de secado, son compuestos de la estructura (I) o mezclas de diferentes compuestos de la estructura (I), en la que

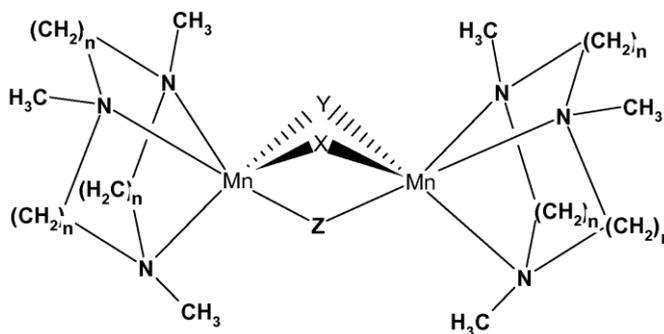
R<sup>1</sup> son idénticos o diferentes uno de otro y seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>;

n es un entero en el intervalo entre 1 y 5, preferiblemente entre 2 y 5;

10 X, Y y Z son idénticos o diferentes uno de otro R<sup>2</sup>COO<sup>-</sup>;

R<sup>2</sup> es seleccionado de entre el grupo que consiste en alquilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.

Todavía más preferiblemente, el uno o más compuestos de uno o más manganeso neutros, adecuados como catalizadores de oxipolimerización o agentes de secado descritos aquí, son compuestos o mezclas de compuestos de la estructura (II)



15 (II)

en la que

X, Y y Z son idénticos o diferentes uno de otro y seleccionados de entre el grupo que consiste en CH<sub>3</sub>-COO<sup>-</sup> o CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)COO<sup>-</sup>, y

n es un entero en un intervalo entre 1 y 4, preferiblemente entre 2 y 4, y más preferiblemente entre 2 y 3.

20 Los compuestos de la estructura (II) adecuados como catalizadores de oxipolimerización descritos aquí, están disponibles comercialmente como Nuodex DryCoat de Rockwood Pigments, Reino Unido (número CAS [1381939-25-8]), número de registro de extensión 01-2119919049-35-0000).

25 Los complejos de manganeso adecuados para la presente invención pueden ser preparados mediante adición conjunta del ligando polidentado con un carboxilato de Mn correspondiente. Las preparaciones de aquellos complejos son conocidas en la técnica (por ejemplo Romakh et al., Inorg. Chem 2007, 1315-1331, en particular citas 1-5).

30 El ligando polidentado puede ser preparado mediante métodos conocidos en la técnica (por ejemplo Richman et al., J. Am.Chem. Soc. 1974, 96, 2268-2270; McAuley et al., Inorg. Chem. 1984, 23-1938-1943; Zhang et al., Inorg. Chem. 1993, 32, 4920, 4924; Romakh et al., Inorg. Chem 2007, 1315-1331). En general, una triamina alifática adecuada es completamente tosilada y se le hace reaccionar con una base (tal como NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) para dar la sal de disodio del tosilato de triamina. A continuación la sal de disodio reacciona con un respectivo ditosilato de alqueno, dando como resultado la triamina cíclica deseada después de destosilación. Los radicales R<sup>1</sup> en la fórmula (I) anterior pueden ser unidos mediante métodos conocidos en la técnica (por ejemplo Romakh et al., Inorg. Chem 2007, 1315-1331, por ejemplo esquema 3 en la página 1317) mediante sustitución nucleofílica estándar en los átomos de N.

35 Se ha hallado que capas o recubrimientos hechos de las tintas que secan con oxidación, que comprenden el uno o más compuestos de complejo neutro de manganeso de las estructuras (I) o (II) o mezclas de diferentes compuestos de complejo neutro de manganeso de las estructuras (I) o (II) descritos aquí, pueden ser secados después de

aplicación sobre un sustrato no poroso seleccionado de entre el grupo que consiste en materiales de polímero, materiales compuestos, metales o materiales metalizados y combinaciones de ellos, mediante un procedimiento de impresión, seleccionado de entre el grupo que consiste en procesos offset, procesos de tipografía y procesos de impresión en huecogrado, con un menor tiempo de secado comparado con los diferentes agentes de secado conocidos en la técnica.

El uno o más compuestos de complejo neutro de manganeso descritos aquí están presentes preferiblemente en la tinta que seca con oxidación descrita aquí, en una cantidad desde aproximadamente 0.01 hasta aproximadamente 10 % en peso, preferiblemente desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 5 % en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta que seca con oxidación. El uno o más compuestos de complejo neutro de manganeso descritos aquí están presentes preferiblemente en la tinta que seca con oxidación descrita aquí, en una cantidad tal que la concentración de átomo de metal o ion de metal en % en peso está comprendida en un intervalo desde aproximadamente 0.0001 hasta aproximadamente 10 % en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 0.001 hasta aproximadamente 5 % en peso, todavía más preferiblemente desde aproximadamente 0.01 hasta aproximadamente 1 % en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta que seca con oxidación.

Las tintas que secan con oxidación descritas aquí comprenden por lo menos un barniz que seca con oxidación. El término "barniz" es denominado en la técnica también como resina, aglutinante o vehículo de tinta. El por lo menos un barniz que seca con oxidación está presente preferiblemente en las tintas que secan con oxidación descritas aquí en una cantidad desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 90 % en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta que seca con oxidación.

Los barnices adecuados que secan con oxidación para las tintas que secan con oxidación descritas aquí son agentes secantes, es decir barnices que curan bajo la acción de oxígeno, por ejemplo oxígeno del aire ("secado al aire").

De modo alternativo, y con el propósito de acelerar el proceso de secado, el proceso de secado puede ser ejecutado bajo aire caliente, infrarrojo o cualquier combinación de aire caliente e infrarrojo.

Los barnices que secan con oxidación son típicamente polímeros que comprenden residuos de ácidos grasos insaturados, residuos de ácidos grasos saturados o mezclas de ellos, como se conoce generalmente en la técnica. Preferiblemente los barnices que secan con oxidación descritos aquí comprenden residuos de ácidos grasos insaturados, para asegurar las propiedades de secado al aire. Los barnices que secan con oxidación particularmente preferidos son resinas que comprenden grupos ácido insaturado, incluso más preferidas son las resinas que comprenden grupos ácido carboxílico insaturado. Sin embargo, las resinas pueden comprender también residuos de ácidos grasos saturados. Preferiblemente los barnices que secan con oxidación descritos aquí comprenden grupos ácido, es decir los barnices que secan con oxidación son seleccionados de entre resinas modificadas con ácido. Los barnices que secan con oxidación descritos aquí pueden ser seleccionados de entre el grupo que consiste en resinas alquídicas, polímeros de vinilo, resinas de poliuretano, resinas hiperramificadas, resinas maleicas modificadas con rosina, resinas de fenol modificadas con rosina, ésteres de rosina, ésteres de rosina modificados con resina de petróleo, resina alquídica modificada con resina de petróleo, resina de rosina/fenol modificada con resina alquídica, éster de rosina modificado con resina alquídica, resina de rosina/fenol modificada con acrílico, éster de rosina modificado con acrílico, resina de rosina/fenol modificada con uretano, éster de rosina modificado con uretano, resina alquídica modificada con uretano, resina de rosina/fenol modificada con epoxi, resina alquídica modificada con epoxi, resinas de terpeno, resinas de nitrocelulosa, poliolefinas, poliamidas, resinas acrílicas y combinaciones o mezclas de ellas. Los polímeros y resinas son usados aquí de manera intercambiable.

Los compuestos de ácidos grasos saturados e insaturados pueden ser obtenidos a partir de fuentes naturales y/o artificiales. Las fuentes naturales incluyen fuentes naturales y/o fuentes de plantas. Las fuentes animales pueden comprender grasa animal, grasa de mantequilla, aceite de pescado, manteca de cerdo, grasas de hígado, aceite de atún, aceite de blanco de ballena y/o aceite de sebo y ceras. Las fuentes de plantas pueden comprender ceras y/o aceites tales como aceites vegetales y/o aceites no vegetales. Los ejemplos de aceites de planta incluyen sin limitación calabaza amarga, borraja, caléndula, canola, ricino, madera china, coco, semilla de conífera, maíz, semilla de algodón, ricino deshidratado, linaza, semilla de uva, semilla de *Jacaranda mimosifolia*, aceite de linaza, palma, núcleo de palma, maní, semilla de granada, colza, cártamo, calabaza de serpiente, soya (grano), girasol, talol, tung y germen de trigo. Las fuentes artificiales incluyen ceras sintéticas (tales como cera microcristalina y/o de parafina), destilación de aceite de cola y/o métodos de síntesis química o bioquímica. Los ácidos grasos adecuados también incluyen ácido (Z)-hexadecan-9-enoico[palmitoleico] ( $C_{16}H_{30}O_2$ ), ácido (Z)-octadecan-9-enoico[oleico] ( $C_{18}H_{34}O_2$ ), ácido (9Z,11E,13E)-octadeca-9,11,13-trienoico[ $\alpha$ -eleosteárico] ( $C_{18}H_{30}O_2$ ), ácido licánico, ácido (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoico[linoleico] ( $C_{18}H_{32}O_2$ ), ácido (5Z,8Z,11Z,14Z)-eicosa-5,8,11,14-tetraenoico[araquidónico] ( $C_{20}H_{32}O_2$ ), ácido 12-hidroxi-(9Z)-octadeca-9-enoico[ricinoleico] ( $C_{18}H_{34}O_3$ ), ácido (Z)-docosan-13-enoico[erúcico] ( $C_{22}H_{42}O_2$ ), ácido (Z)-eicosan-9-enoico[gadoleico] ( $C_{20}H_{38}O_2$ ), ácido

(7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)-docosa-7,10,13,16,19-pentaenoico[clupanodónico] y mezclas de ellos.

Los ácidos grasos adecuados son ácidos carboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> con insaturación etilénica conjugada o no conjugada, tales como ácidos miristoleico, palmitoleico, araquidónico, erúcido, gadoleico, clupanodónico, oleico, ricinoleico, linoleico, linolénico, licánico, nisínico y eleosteárico o mezclas de ellos. Aquellos ácidos grasos son usados típicamente en la forma de mezclas de ácidos grasos derivados de aceites naturales o sintéticos.

Las tintas que secan con oxidación descritas aquí pueden comprender además uno o más cocatalizadores. Los cocatalizadores adecuados incluyen sin limitación sales polivalentes que contienen cobalto, calcio, cobre, zinc, hierro, zirconio, manganeso, bario, zinc, estroncio, litio, vanadio y potasio como los cationes; y haluros, nitratos, sulfatos, carboxilatos como acetatos, etilhexanoatos, octanoatos y naftenatos o acetoacetatos como los aniones. Preferiblemente, el uno o más cocatalizadores son seleccionados de entre el grupo que consiste en etilhexanoatos de calcio, estroncio, circonio, zinc y mezclas de ellos. Cuando están presentes, el uno o más cocatalizadores están presentes preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 1.0 % en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta que seca con oxidación. De modo alternativo, los cocatalizadores adecuados incluyen sin limitación compuestos básicos tales como aminas. Los ejemplos típicos de compuestos básicos incluyen sin limitación aminas primarias (por ejemplo dietilentriamina), aminas terciarias (por ejemplo 1,1,4,7,10,10-hexametiltriétiltetraamina) o mezclas de ellas. Cuando están presentes, el uno o más compuestos básicos están presentes preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 0.03 hasta aproximadamente 1.0 % en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta que seca con oxidación. Por ejemplo en los documentos WO 2011/098583 o WO 2009/007988 y los documentos relacionados con ellos, pueden encontrarse ejemplos de cocatalizadores.

Las tintas que secan con oxidación descritas aquí pueden comprender además uno o más antioxidantes tales como aquellos conocidos por las personas expertas en la técnica. Los antioxidantes incluyen sin limitación alquilo fenoles, alquilo fenoles impedidos, alquiltiometil-fenoles, eugenol, aminas secundarias, tioéteres, fosfitos, fosfonitos, ditiocarbamatos, galatos, malonatos, propionatos, acetatos y otros ésteres, carboxamidas, hidroquinonas, ácido ascórbico, triazinas, compuestos de bencilo así como tocoferoles y terpenos análogos. Tales antioxidantes están disponibles comercialmente por ejemplo a partir de las fuentes divulgadas en el documento WO 02/100 960. Información adicional general sobre antioxidantes puede ser hallada en Taschenbuch der Kunststoff-Additive (R. Gächter y H. Muller, Carl Hanser Verlag Múnich Viena, 2ª edición 1983, ISBN 3-446-13689-4) o Plastics Additives Handbook (H. Zweifel, 5ª edición 2001, Hanser Publishers Múnich, ISB 3-446-21654-5). Los alquilo fenoles impedidos son fenoles que tienen por lo menos uno o dos grupos alquilo en posición orto al hidroxilo fenólico. Uno, preferiblemente ambos grupos alquilo en posición orto al hidroxilo fenólico son preferiblemente alquilo secundario o terciario, más preferiblemente alquilo terciario, especialmente tert-butilo, tert-amilo o 1,1,3,3-tetrametilbutilo. Los antioxidantes preferidos son alquilo fenoles impedidos y especialmente, 2-tert-butil-hidroquinona, 2,5-di-tert-butil-hidroquinona, 2-tert-butil-p-cresol y 2,6-di-tert-butil-p-cresol. Cuando están presentes, el uno o más antioxidantes están presentes en una cantidad desde aproximadamente 0.05 hasta aproximadamente 3 % en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta que seca con oxidación.

Las tintas que secan con oxidación descritas aquí son tintas que secan con oxidación adecuadas para impresión offset, de tipografía y huecograbado. Típicamente, las tintas que secan con oxidación adecuadas para procesos de impresión offset tienen una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 3 hasta aproximadamente 12 Pa s a 40°C y 1000 s<sup>-1</sup>; tintas que secan con oxidación adecuadas para procesos de impresión de tipografía tienen una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 6 hasta aproximadamente 16 Pa s a 40°C y 1000 s<sup>-1</sup>; y tintas que secan con oxidación adecuadas para procesos de impresión en huecograbado tiene una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 3 hasta aproximadamente 60 Pa s a 40°C y 1000 s<sup>-1</sup>, donde las viscosidades son medidas en un Roto-Visco RV1 Haake con una placa de cono 1.

Las tintas que secan con oxidación adecuadas para impresión offset descritas aquí son tintas de composición de color constante. Las tintas que secan con oxidación adecuadas para impresión de tipografía y para impresión en huecograbado descritas aquí pueden ser tintas de color constante o tintas ópticamente variables.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, las tintas que secan con oxidación descritas aquí son tintas de composición de color constante, que comprenden preferiblemente a) uno o más colorantes, y/o b) pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o mezclas de ellos. Los colorantes adecuados para tintas son conocidos en la técnica y son seleccionados preferiblemente de entre el grupo que comprende colorantes reactivos, colorantes directos, colorantes aniónicos, colorantes catiónicos, colorantes ácidos, colorantes básicos, colorantes para alimentos, colorantes de complejo metálico, colorantes de solvente y mezclas de ellos. Los ejemplos típicos de colorantes adecuados incluyen sin limitación cumarinas, cianinas, oxazinas, uraninas, ftalocianinas, indolinocianinas, trifenilmetanos, naftalocianinas, colorantes de indononaftalo-metal, antraquinonas, antrapiridonas, colorantes azo, rodaminas, colorantes de escuarilio, colorantes de croconio. Ejemplos típicos de colorantes adecuados para la presente invención incluyen sin limitación amarillo ácido C.I. 1, 3, 5, 7, 11, 17, 19, 23, 25, 29, 36,

38, 40, 42, 44, 49, 54, 59, 61, 70, 72, 73, 75, 76, 78, 79, 98, 99, 110, 111, 121, 127, 131, 135, 142, 157, 162, 164, 165, 194, 204, 236, 245; amarillo directo C.I. 1, 8, 11, 12, 24, 26, 27, 33, 39, 44, 50, 58, 85, 86, 87, 88, 89, 98, 106, 107, 110, 132, 142, 144; amarillo básico C.I. 13, 28, 65; amarillo reactivo C.I. 1, 2, 3, 4, 6, 7, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 37, 42; amarillo para alimentos C.I. 3, 4; naranja ácido C.I. 1, 3, 7, 10, 20, 76, 142, 144; naranja básico C.I. 1, 2, 59; naranja para alimentos C.I. 2; naranja B C.I.; rojo ácido C.I. 1, 4, 6, 8, 9, 13, 14, 18, 26, 27, 32, 35, 37, 42, 51, 52, 57, 73, 75, 77, 80, 82, 85, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 106, 111, 114, 115, 117, 118, 119, 129, 130, 131, 133, 134, 138, 143, 145, 154, 155, 158, 168, 180, 183, 184, 186, 194, 198, 209, 211, 215, 219, 221, 249, 252, 254, 262, 265, 274, 282, 289, 303, 317, 320, 321, 322, 357, 359; rojo básico C.I. 1, 2, 14, 28; rojo directo C.I. 1, 2, 4, 9, 11, 13, 17, 20, 23, 24, 28, 31, 33, 37, 39, 44, 46, 62, 63, 75, 79, 80, 81, 83, 84, 89, 95, 99, 113, 197, 201, 218, 220, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 253; rojo reactivo C.I. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 45, 46, 49, 50, 58, 59, 63, 64, 108, 180; rojo para alimentos C.I. 1, 7, 9, 14; azul ácido C.I. 1, 7, 9, 15, 20, 22, 23, 25, 27, 29, 40, 41, 43, 45, 54, 59, 60, 62, 72, 74, 78, 80, 82, 83, 90, 92, 93, 100, 102, 103, 104, 112, 113, 117, 120, 126, 127, 129, 130, 131, 138, 140, 142, 143, 151, 154, 158, 161, 166, 167, 168, 170, 171, 182, 183, 184, 187, 192, 193, 199, 203, 204, 205, 229, 234, 236, 249, 254, 285; azul básico C.I. 1, 3, 5, 7, 8, 9, 11, 55, 81; azul directo C.I. 1, 2, 6, 15, 22, 25, 41, 71, 76, 77, 78, 80, 86, 87, 90, 98, 106, 108, 120, 123, 158, 160, 163, 165, 168, 192, 193, 194, 195, 196, 199, 200, 201, 202, 203, 207, 225, 226, 236, 237, 246, 248, 249; azul reactivo C.I. 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 37, 38, 39, 40, 41, 43, 44, 46, 77; azul para alimentos C.I. 1, 2; verde ácido C.I. 1, 3, 5, 16, 26, 104; verde básico C.I. 1, 4; verde para alimentos C.I. 3; violeta ácido C.I. 9, 17, 90, 102, 121; violeta básico C.I. 2, 3, 10, 11, 21; marrón ácido C.I. 101, 103, 165, 266, 268, 355, 357, 365, 384; marrón básico C.I. 1; negro ácido C.I. 1, 2, 7, 24, 26, 29, 31, 48, 50, 51, 52, 58, 60, 62, 63, 64, 67, 72, 76, 77, 94, 107, 108, 109, 110, 112, 115, 118, 119, 121, 122, 131, 132, 139, 140, 155, 156, 157, 158, 159, 191, 194; negro directo C.I. 17, 19, 22, 32, 39, 51, 56, 62, 71, 74, 77, 94, 105, 106, 107, 108, 112, 113, 117, 118, 132, 133, 146, 154, 168; negro reactivo C.I. 1, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 18, 31; negro para alimentos C.I. 2; amarillo solvente C.I. 19, naranja solvente C.I. 45, rojo solvente C.I. 8, verde solvente C.I. 7, azul solvente C.I. 7, negro solvente C.I. 7; amarillo disperso C.I. 3, rojo disperso C.I. 4, 60, azul disperso C.I. 3, y colorantes azo de metal divulgados en los documentos US5,074,914, US 5,997,622, US 6,001,161, JP 02-080470, JP 62-190272, JP 63-218766. Los colorantes adecuados para la presente invención pueden ser colorantes que absorben en el infrarrojo, colorantes luminiscentes. Cuando están presentes, el uno o más colorantes usados en la tinta que seca con oxidación descrita aquí, están presentes preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 % en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta que seca con oxidación.

Los ejemplos típicos de pigmentos orgánicos e inorgánicos incluyen sin limitación amarillo pigmento C.I. 12, amarillo pigmento C.I. 42, amarillo pigmento C.I. 93, 109, amarillo pigmento C.I. 110, amarillo pigmento C.I. 147, amarillo pigmento C.I. 173, naranja pigmento C.I. 34, naranja pigmento C.I. 48, naranja pigmento C.I. 49, naranja pigmento C.I. 61, naranja pigmento C.I. 71, naranja pigmento C.I. 73, rojo pigmento C.I. 9, rojo pigmento C.I. 22, rojo pigmento C.I. 23, rojo pigmento C.I. 67, rojo pigmento C.I. 122, rojo pigmento C.I. 144, rojo pigmento C.I. 146, rojo pigmento C.I. 170, rojo pigmento C.I. 177, rojo pigmento C.I. 179, rojo pigmento C.I. 185, rojo pigmento C.I. 202, rojo pigmento C.I. 224, rojo pigmento C.I. 242, rojo pigmento C.I. 254, rojo pigmento C.I. 264, marrón pigmento C.I. 23, azul pigmento C.I. 15, azul pigmento C.I. 15:3, azul pigmento C.I. 60, violeta pigmento C.I. 19, violeta pigmento C.I. 23, violeta pigmento C.I. 32, violeta pigmento C.I. 37, verde pigmento C.I. 7, verde pigmento C.I. 36, negro pigmento C.I. 7, negro pigmento C.I. 11, óxidos metálicos tales como dióxido de titanio, amarillo antimonio, cromato de plomo, sulfato cromato de plomo, molibdato de plomo, azul ultramarina, azul cobalto, azul manganoso, verde óxido de cromo, verde óxido de cromo hidratado, verde cobalto y sulfuros metálicos, tales como sulfuro de cerio o sulfuro de cadmio, sulfoseleniuros de cadmio, ferrita de zinc, vanadato de bismuto, azul de Prusia, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, negro carbón, óxidos de metales mezclados, pigmentos azo, de azometina, de metina, de antraquinona, de ftalocianina, de perinona, de perileno, de dicetopirrololpirroles, de tioíndigo, de tiaziníndigo, de dioxazina, de iminoisindolina, de iminoisindolinona, de quinacridona, de flavantrona, de indantrona, de antrapirimidina y de quinoftalona. Cuando están presentes, los pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o mezclas de ellos descritos aquí están presentes preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 45 % en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta que seca con oxidación.

Cuando la tinta que seca con oxidación descrita aquí es una tinta ópticamente variable, comprende pigmentos ópticamente variables o una mezcla de diferentes pigmentos ópticamente variables. Las tintas ópticamente variables pueden comprender además uno o más pigmentos de color constante. Las tintas ópticamente variables comprenden preferiblemente pigmentos ópticamente variables o una mezcla de diferentes pigmentos ópticamente variables, en la que los pigmentos ópticamente variables son seleccionados preferiblemente de entre el grupo que consiste en pigmentos de interferencia de película delgada, pigmentos de interferencia de película delgada magnética, pigmentos recubiertos de interferencia, pigmentos de cristal líquido colésterico y mezclas de ellos. Cuando están presentes, los pigmentos ópticamente variables están comprendidos preferiblemente en la tinta que seca con oxidación descrita aquí, en una cantidad entre aproximadamente 5 y aproximadamente 40 % en peso y más preferiblemente en una cantidad entre aproximadamente 10 y aproximadamente 35 % en peso, donde los

porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta que seca con oxidación.

Los pigmentos de interferencia de película delgada adecuados que exhiben características ópticamente variables son conocidos por aquellos expertos en la técnica y divulgados en los documentos US 4,705,300; US 4,705,356; US 4,721,217; US 5,084,351; US 5,214,530; US 5,281,480; US 5,383,995; US 5,569,535, US 5,571,624 y en los documentos allí relacionados. Cuando por lo menos una parte de los pigmentos ópticamente variables consiste en pigmentos de interferencia de película delgada, se prefiere que los pigmentos de interferencia de película delgada comprendan una estructura Fabry-Perot de varias capas de reflector/dieléctrico/sustancia que absorbe y más preferiblemente una estructura Fabry-Perot de varias capas de sustancia que absorbe/dieléctrica/reflectora/dieléctrica/sustancia que absorbe, en la que las capas de sustancia que absorbe están transmitiendo parcialmente y reflejando parcialmente, las capas dieléctricas están transmitiendo y la capa respectiva está reflejando la luz que entra. Preferiblemente, la capa reflectora es seleccionada de entre el grupo que consiste en metales, aleaciones de metales y combinaciones de ellas, preferiblemente seleccionada de entre el grupo que consiste en metales reflectores, aleaciones de metales reflectores y combinaciones de ellos y más preferiblemente seleccionados de entre el grupo que consiste en aluminio (Al), cromo (Cr), níquel (Ni), y mezclas de ellos y todavía más preferiblemente aluminio (Al). Preferiblemente, las capas dieléctricas son seleccionadas independientemente de entre el grupo que consiste en fluoruro de magnesio ( $MgF_2$ ), dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) y mezclas de ellos y más preferiblemente fluoruro de magnesio ( $MgF_2$ ). Preferiblemente, las capas de sustancia que absorbe son seleccionadas independientemente de entre el grupo que consiste en cromo (Cr), níquel (Ni), aleaciones metálicas y mezclas de ellos y más preferiblemente cromo (Cr). Cuando por lo menos una parte de los pigmentos ópticamente variables consiste en pigmentos de interferencia de película delgada, se prefiere particularmente que los pigmentos de interferencia de película delgada comprendan una estructura Fabry-Perot de varias capas de sustancia que absorbe/dieléctrica/reflectora/dieléctrica/sustancia que absorbe consistente en una estructura de varias capas de  $Cr/MgF_2/Al/MgF_2/Cr$ .

Los pigmentos de interferencia de película delgada magnética adecuados que exhiben características ópticamente variables son conocidos por aquellos expertos en la técnica y son divulgados en los documentos US 4,838,648; WO 02/073250; EP-A 686 675; WO 03/00801; US 6,838,166; WO 2007/131833 y en los documentos relacionados con ellos. Debido a sus características magnéticas de poder ser leídas por máquinas, las composiciones que comprenden pigmentos de interferencia de película delgada magnética pueden ser detectados por ejemplo con el uso de detectores magnéticos específicos. Por ello, las composiciones que comprenden pigmentos de interferencia de película delgada magnética pueden ser usados como una herramienta de autenticación para filamentos o tiras de seguridad. Cuando por lo menos una parte de los pigmentos ópticamente variables consiste en pigmentos de interferencia de película delgada magnética, se prefiere que los pigmentos de interferencia de película delgada magnética comprendan una estructura de varias capas de 5 capas Fabry-Perot de sustancia que absorbe/dieléctrica/reflectora/dieléctrica/sustancia que absorbe en la que la capa reflectora y/o la sustancia que absorbe es también una capa magnética tal como se divulga en el documento US 4,838,648 y/o una estructura de varias capas Fabry-Perot de 7 capas de sustancia que absorbe/dieléctrica/magnética/reflectora/dieléctrica/sustancia que absorbe tal como se divulga en el documento WO 02/073250; y más preferiblemente una estructura Fabry-Perot de varias capas de 7 capas de sustancia que absorbe /dieléctrica/reflectora/magnética/reflectora/dieléctrica/sustancia que absorbe. Preferiblemente, las capas reflectoras descritas aquí son seleccionadas de entre el grupo que consiste en metales, aleaciones de metal y combinaciones de ellos, preferiblemente seleccionadas de entre el grupo que consiste en metales reflectores, aleaciones de metales reflectores y combinaciones de ellos y más preferiblemente de entre el grupo que consiste en aluminio (Al), cromo (Cr), níquel (Ni), y mezclas de ellos y todavía más preferiblemente aluminio (Al). Preferiblemente, las capas dieléctricas son seleccionadas independientemente de entre el grupo que consiste en fluoruro de magnesio ( $MgF_2$ ), dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) y mezclas de ellos y más preferiblemente fluoruro de magnesio ( $MgF_2$ ). Preferiblemente, las capas de sustancia que absorbe son seleccionadas independientemente de entre el grupo que consiste en cromo (Cr), níquel (Ni), aleaciones metálicas y mezclas de ellos y más preferiblemente cromo (Cr). Preferiblemente, la capa magnética es seleccionada de entre el grupo que consiste en níquel (Ni), hierro (Fe) y cobalto (Co) y mezclas de ellos. Cuando por lo menos una parte de los pigmentos ópticamente variables consiste en pigmentos de interferencia de película delgada magnética, se prefiere particularmente que los pigmentos de interferencia de película delgada magnética comprendan una estructura de varias capas Fabry-Perot de 7 capas de sustancia que absorbe/dieléctrica/reflectora/magnética/reflectora/dieléctrica/sustancia que absorbe, que consiste en una estructura de varias capas de  $Cr/MgF_2/Al/Ni/Al/MgF_2/Cr$ .

Los pigmentos de interferencia de película delgada y pigmentos de interferencia de película delgada magnética descritos aquí son manufacturados típicamente mediante deposición al vacío de las diferentes capas requeridas, sobre una red. Después de la deposición del número deseado de capas, se retira de la red la pila de capas, sea mediante disolución de una capa de liberación en un solvente adecuado, o mediante arrastre del material desde la red. El material así obtenido es entonces roto hasta hojuelas que tienen que ser procesadas adicionalmente mediante trituración, molienda o cualquier método adecuado. El producto resultante consiste en hojuelas planas con bordes rotos, formas irregulares y diferentes relaciones de aspecto.

Así mismo pueden usarse otros pigmentos magnéticos de desplazamiento de color, tales como pigmentos de interferencia de película delgada magnética asimétricos, pigmentos de cristal líquido magnéticos o pigmentos recubiertos de interferencia que incluyen un material magnético.

5 Los pigmentos magnéticos de interferencia descritos aquí, cuando son incorporados dentro de la composición ópticamente variable pueden ser orientados adicionalmente después de la aplicación y antes del secado o curado, a través de la aplicación de un apropiado campo magnético y fijados consecutivamente en sus respectivas posiciones y orientaciones mediante endurecimiento de la composición aplicada. Los materiales y tecnología para la orientación de partículas magnéticas en una composición de recubrimiento, y los correspondientes procesos combinados de impresión/orientación magnética, han sido divulgados en los documentos US 2,418,479; US 10 2,570,856; US 3,791,864; DE-A 2006848; US 3,676,273; US 5,364,689; US 6,103,361; US 2004/0051297; US 2004/0009309; EP-A 0 710 508, WO 02/090002; WO 03/000801; WO 2005/002866, y US 2002/0160194.

15 Los pigmentos de interferencia recubiertos adecuados incluyen sin limitación estructuras que consisten en un sustrato seleccionado de entre el grupo que consiste en núcleos metálicos tales como titanio, plata, aluminio, cobre, cromo, hierro, germanio, molibdeno, tántalo o níquel, recubiertos con una o más capas hechas de óxidos metálicos así como una estructura que consiste en un núcleo hecho de micas naturales o sintéticas, otros silicatos en capas (por ejemplo talco, caolín y sericita), vidrios (por ejemplo borosilicatos), dióxidos de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxidos de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), grafitos y mezclas de ellos recubiertos con una o más capas hechas de óxidos de metal (por ejemplo óxidos de titanio, óxidos de zirconio, óxidos de estaño, óxidos de cromo, óxidos de níquel, óxidos de cobre y óxidos de hierro), las estructuras descritas aquí anteriormente han sido descritas por ejemplo en Chem. 20 Rev. 99 (1999), G. Pfaff y P. Reynders, páginas 1963-1981 y WO 2008/083894. Los ejemplos típicos de estos pigmentos de interferencia cubiertos incluyen sin limitación núcleos de óxido de silicio recubiertos con una o más capas hechas de óxido de titanio, óxido de estaño y/u óxido de hierro; núcleos de mica natural o sintética recubiertos con una o más capas hechas de óxido de titanio, óxido de silicio y/o óxido de hierro, en particular núcleos de mica recubiertos con capas alternas hechas de óxido de silicio y óxido de titanio; núcleos de borosilicato 25 recubiertos con una o más capas hechas de óxido de titanio, óxido de silicio y/u óxido de estaño; y núcleos de óxido de titanio recubiertos con una o más capas hechas de óxido de hierro, óxido-hidróxido de hierro, óxido de cromo, óxido de cobre, óxido de cerio, óxido de aluminio, óxido de silicio, vanadato de bismuto, titanato de níquel, titanato de cobalto óxido de estaño dopado con antimonio, dopado con flúor o dopado con indio; núcleos de óxido de aluminio recubiertos con una o más capas hechas de óxido de titanio y/o óxido de hierro.

30 Los cristales líquidos en la fase colestérica exhiben un orden molecular en la forma de una superestructura helicoidal perpendicular al eje longitudinal de sus moléculas. La superestructura helicoidal está en el origen de una modulación periódica del índice de refracción, a través del material de cristal líquido, lo cual a su vez da como resultado una transmisión/reflexión selectiva de determinadas longitudes de onda de luz (efecto de filtro de interferencia). Los polímeros de cristal líquido colestérico pueden ser obtenidos sometiendo una o más sustancias que pueden entrecruzarse (compuestos nemáticos) con una fase quiral para alineación y orientación. La situación 35 particular del arreglo molecular helicoidal conduce a materiales de cristal líquido colestérico que exhiben la propiedad de reflejar un componente de luz polarizada de modo circular dentro de un determinado intervalo de longitud de onda. El tono puede ser ajustado en particular variando factores seleccionables, incluyendo la temperatura y concentración de solventes, cambiando la naturaleza de los componentes quirales y la relación de los compuestos nemático y quiral. El entrecruzamiento bajo la influencia de radiación UV congela el tono en un estado 40 predeterminado, fijando la forma helicoidal deseada, de modo que el color de los materiales de cristal líquido colestérico resultantes no depende ya de factores externos, tales como la temperatura. Los materiales de cristal líquido colestérico pueden ser entonces moldeados hasta pigmentos de cristal líquido colestérico mediante subsiguiente molienda del polímero hasta el tamaño de partícula deseado. Ejemplos de películas y pigmentos 45 hechos de materiales de cristal líquido colestérico y su preparación, son divulgados en los documentos US 5,211,877; US 5,362,315 y US 6,423,246 y en EP-A 1 213 338; EP-A 1 046 692 y EP-A 0 601 483, cuya respectiva divulgación es incorporada como referencia aquí.

50 En una realización, el uno o más compuestos de complejo neutro de manganeso comprendidos en la tinta que seca con oxidación, que comprende pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o mezclas de ellos descritos aquí, son particularmente apropiados para suministrar tintas adecuadas para procesos de impresión offset y/o procesos de impresión de tipografía y exhiben comportamiento reducido o de no bronceado cuando la tinta es aplicada a un sustrato no poroso. El problema del bronceado surge en composiciones de tinta pigmentada de color, es decir tintas que secan con oxidación que comprenden pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o mezclas de ellos descritos aquí, preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 45 % en 55 peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta que seca con oxidación, en particular, pero no solamente, en composiciones de tinta pigmentada con azul-violeta y rojo-naranja. La causa del bronceado es todavía objeto de debate. La hipótesis más comúnmente aceptada explica el efecto de bronceado por la pobre humectación de partículas pigmentadas, las cuales con ello sobresalen sobre la superficie de la capa de recubrimiento, produciendo así reflectividad no homogénea de la superficie de la capa. Se hace referencia a

Matthias Prinzmeier en Farbe und Lack (2012), páginas 24-27, estudio NPIRI en fabricante norteamericano de tinta (2001) 99-104, y G.L. Buc et al en Industrial and Engineering Chemistry 39 (1947) 147-154. Las composiciones de tinta que seca con oxidación descritas aquí son adecuadas para producir rasgos impresos que tienen un comportamiento mejorado de bronceado, es decir un efecto reducido de bronceado, o rasgos impresos libres de cualquier defecto de bronceado. En la presente invención, el efecto de bronceado ha sido evaluado calculando la diferencia de matiz,  $\Delta h$ , en dos pares de ángulos de iluminación/observación, como se propone en las referencias citadas anteriormente.

Las tintas que secan con oxidación descritas aquí pueden comprender además uno o más materiales de relleno o extensores, preferiblemente seleccionados de entre el grupo que consiste en fibras de carbono, talcos, mica (moscovita), wolastonitas, arcillas calcinadas, arcillas de china, caolines, carbonatos (por ejemplo carbonato de calcio, carbonato de aluminio y sodio), silicatos (por ejemplo silicato de magnesio, silicato de aluminio), sulfatos (por ejemplo sulfato de magnesio, sulfato de bario), titanatos (por ejemplo titanato de potasio), hidratos de alúmina, sílice, sílice pirógena, montmorillonitas, grafitos, anatasas, rutilos, bentonitas, vermiculitas, blancos de zinc, sulfuros de zinc, harinas de madera, harinas de cuarzo, fibras naturales, fibras sintéticas y combinaciones de ellas. Cuando están presentes, el uno o más agentes de relleno o extensores están presentes preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 40 % en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta que seca con oxidación.

Las tintas que secan con oxidación descritas aquí pueden comprender además una o más ceras, preferiblemente seleccionadas de entre el grupo que consiste en ceras sintéticas, ceras de petróleo, ceras naturales. Preferiblemente la una o más ceras son seleccionadas de entre el grupo que consiste en ceras microcristalinas, ceras de parafina, ceras de polietileno, ceras de fluorocarbono, ceras de politetrafluoroetileno, ceras Fischer-Tropsch, fluidos de silicona, ceras de abeja, ceras candelilla, ceras montana, ceras carnauba y mezclas de ellas. Cuando están presentes, la una o más ceras están presentes preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 15 % en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta que seca con oxidación.

Las tintas que secan con oxidación descritas aquí pueden comprender además uno o más materiales que pueden ser leídos en máquina, seleccionados de entre el grupo que consiste en materiales magnéticos, materiales luminiscentes, materiales que conducen la electricidad, materiales que absorben en el infrarrojo y combinaciones o mezclas de ellos. Como se usa aquí, el término "material que puede ser leído en máquina" se refiere a un material que exhibe por lo menos una propiedad distintiva que es detectable por un dispositivo o una máquina, y que puede estar comprendido en una capa de modo que confiere una forma para autenticar dicha capa o artículo que comprende dicha capa, mediante el uso de equipo particular para su autenticación. Los materiales magnéticos están presentes preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 70 % en peso, los compuestos luminiscentes están presentes preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 0.5 hasta aproximadamente 60% en peso y los compuestos que absorben en el infrarrojo están presentes preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 0.3 hasta aproximadamente 60 % en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta que seca con oxidación.

Como saben aquellos expertos en la técnica, las tintas que secan con oxidación descritas aquí pueden comprender además uno o más solventes y/o diluyentes.

Las tintas que secan con oxidación descritas aquí pueden comprender además aditivos que incluyen, pero no están limitados a, uno o más de los siguientes componentes así como combinaciones de estos: agentes anti-sedimentación, agentes anti-espumantes, tensioactivos y otras ayudas de proceso conocidas en el campo de las tintas. Los aditivos descritos aquí pueden estar presentes en las composiciones de tinta que seca con oxidación divulgadas aquí, en cantidades y en formas conocidas en la técnica, incluyendo la forma de los denominados nanomateriales donde por lo menos una de las tres dimensiones de las partículas está en el intervalo de 1 a 1000 nm.

La presente invención suministra además procedimientos para producir las tintas que secan con oxidación descritas aquí y tintas que secan con oxidación obtenidas a partir de ellos. El procedimiento comprende un paso de dispersión, mezcla y/o molienda del por lo menos un barniz de secado con oxidación descrito aquí, el uno o más compuestos de complejo neutro de manganeso descritos aquí y los aditivos, cuando están presentes.

Las tintas que secan con oxidación descritas aquí son particularmente adecuadas para ser aplicadas mediante un proceso seleccionado de entre el grupo que consiste en procesos offset, procesos de tipografía y procesos de huecograbado de impresión sobre un sustrato no poroso (también denominado en la técnica como sustrato difícil) seleccionado de entre el grupo que consiste en materiales de polímero, materiales compuestos, metales o materiales metalizados y combinaciones de ellos, más preferiblemente materiales de polímero y materiales compuestos. Los ejemplos típicos de materiales de polímero incluyen sin limitación polipropileno (PP) tal como polipropileno bi-orientado (BOPP), polietileno (PE), poliamida, policarbonato (PC), cloruro de polivinilo (PVC), polietileno tereftalato (PET) y mezclas de ellos. Los ejemplos típicos de materiales compuestos incluyen sin limitación

estructuras de varias capas y laminados de materiales que contienen papel y por lo menos un material de polímero y materiales que contienen papel, que comprenden fibras sintéticas.

5 La presente invención suministra además usos del uno o más compuestos neutros de manganeso descritos aquí, como catalizadores de oxipolimerización para las tintas que secan con oxidación descritas aquí, para impresión mediante un proceso offset, proceso de tipografía o proceso de huecograbado, sobre un sustrato no poroso seleccionado de entre el grupo que consiste en materiales de polímero, materiales compuestos, metales o materiales metalizados y combinaciones de ellos.

10 La presente invención suministra además usos del uno o más compuestos de complejo neutro de manganeso descritos aquí, en las tintas que secan con oxidación descritas aquí, para reducir el tiempo de secado de dichas tintas que secan con oxidación, cuando son aplicadas como una capa o como un recubrimiento mediante un proceso de impresión seleccionado de entre el grupo que consiste en procesos offset, procesos de tipografía y procesos de huecograbado de impresión sobre un sustrato no poroso, preferiblemente seleccionado de entre el grupo que consiste en materiales de polímero, polímeros, materiales compuesto, metales o materiales metalizados.

15 También se describen aquí procedimientos para reducir el tiempo de secado de tintas que secan con oxidación, cuando son aplicadas mediante un proceso de impresión seleccionado de entre el grupo que consiste en procesos offset, procesos de tipografía y procesos de huecograbado de impresión sobre un sustrato no poroso seleccionado de entre el grupo que consiste en materiales de polímero, materiales compuestos, metales o materiales metalizados y combinaciones de ellos, donde dicho procedimiento comprende un paso de adición del uno o más compuestos de complejo neutro de manganeso a la tinta que seca con oxidación descrita aquí.

20 También se describen aquí elementos de seguridad que comprenden el sustrato no poroso seleccionado de entre el grupo que consiste en materiales de polímero, materiales compuestos, metales o materiales metalizados y combinaciones de ellos descritos aquí y una capa o recubrimiento hecho de la tinta que seca con oxidación descritos aquí.

25 También se describen aquí elementos de seguridad que comprenden una capa o recubrimiento hechos de la tinta que seca con oxidación descrita aquí y un sustrato no poroso seleccionado de entre el grupo que consiste en materiales de polímero, materiales compuestos, metales o materiales metalizados o combinaciones de ellos en la forma de una lámina de transferencia que puede ser aplicada a un documento o a un artículo en un paso separado de transferencia. Con este propósito, el sustrato no poroso es provisto con un recubrimiento de liberación, sobre el cual se imprime como se describió anteriormente aquí, la tinta que seca con oxidación. Tales elementos de seguridad son conocidos en la técnica y no requieren ser discutidos en detalle aquí.

30 También se describen aquí elementos de seguridad que comprenden el sustrato no poroso seleccionado de entre el grupo que consiste en materiales de polímero, materiales compuestos, metales o materiales metalizados y combinaciones de ellos descritos aquí y una capa o recubrimiento hechos de la tinta que seca con oxidación descrita aquí, o documentos de seguridad que comprenden uno o más de los elementos de seguridad descritos aquí. Los documentos de seguridad incluyen sin limitación documentos valores y bienes comerciales de valor. Ejemplos típicos de documentos valores incluyen sin limitación billetes de banco, escrituras, boletos, cheques, vales, sellos fiscales y etiquetas de impuestos, acuerdos y similares, documentos de identidad tales como pasaportes, tarjetas de identidad, visas, licencias de conducción, tarjetas bancarias, tarjetas de crédito, tarjetas de transacciones, documentos o tarjetas de acceso boletos de entrada, boletos de transporte público o títulos y similares. El término "bienes comerciales de valor" se refiere a materiales de empaque, en particular para industria farmacéutica, cosmética, electrónica o de alimentos, que deban ser protegidos contra falsificación y/o reproducción ilegal con objeto de garantizar el contenido del empaque, como por ejemplo medicamentos genuinos. Ejemplos de estos materiales de empaque incluyen sin limitación etiquetas tales como etiquetas de autenticación de marca, etiquetas y sellos que evidencian adulteración. Preferiblemente, los documentos de seguridad descritos aquí son seleccionados de entre el grupo que consiste en billetes de banco, documentos de identidad, documentos que confieren derechos, licencias de conducción, tarjetas de crédito, tarjetas de acceso, títulos de transporte, cupones y etiquetas de producto asegurado. De modo alternativo, los elementos de seguridad descritos aquí pueden ser producidos sobre un sustrato auxiliar tal como por ejemplo un filamento de seguridad, banda de seguridad, una lámina, una calcomanía, una ventana o una etiqueta y a continuación ser transferidos a un documento de seguridad, en un paso separado.

Con el propósito de incrementar adicionalmente el nivel de seguridad y la resistencia contra la falsificación y reproducción ilegal de documentos de seguridad, el sustrato no poroso descrito aquí puede contener marcas de agua, filamentos de seguridad, fibras, discos coloreados de seguridad, compuestos luminiscentes, ventanas, láminas, calcomanías, recubrimientos, capas base y combinaciones de ellos.

55 Con el propósito de aumentar la durabilidad a través del ensuciamiento o resistencia química y limpieza y así el tiempo de vida de circulación de documentos de seguridad o con el propósito de modificar su apariencia estética

(por ejemplo brillo óptico), puede aplicarse una o más capas protectoras en la parte superior del elemento de seguridad o documento de seguridad descrito aquí. Cuando están presentes, la una o más capas protectoras están hechas típicamente de barnices protectores que pueden ser transparentes o ligeramente coloreados o teñidos y pueden ser más o menos brillantes. Los barnices protectores pueden ser composiciones curables con radiación, composiciones de secado térmico o cualquier combinación de ellos. Preferiblemente, la una o más capas protectoras están hechas de curables por radiación. Más preferiblemente, composiciones curables por UV-Vis.

La impresión offset es un procedimiento que consiste en la transferencia de tinta desde una placa de impresión a una cobertura y entonces aplicación de la tinta sobre un artículo o un sustrato. En un proceso convencional de impresión offset, la placa de impresión está humedecida, usualmente con una solución en agua o fuente, antes de aplicarse la tinta. En tal proceso convencional, el agua forma una película sobre las áreas hidrofílicas (es decir las áreas de no imagen) de la placa de impresión, pero se contrae hasta muy finas gotas sobre las áreas repelentes al agua (es decir las áreas de imagen). Cuando el rodillo con tinta pasa sobre la placa de impresión húmeda, es incapaz de colocar tinta en las áreas cubiertas por la película de agua, pero aparta las gotas en las áreas repelentes al agua y les coloca la tinta. La impresión offset en seco, también denominada en la técnica como offset de tipografía o impresión de tipografía, combina rasgos de impresión de tipografía y litográfica. En tal proceso, la imagen es levantada - como en tipografía - pero es colocada sobre una cobertura de caucho, antes de imprimir sobre el sustrato.

Las tintas que secan con oxidación, preferidas particularmente para impresión mediante impresión offset comprenden los siguientes componentes, en las siguientes cantidades:

Ingredientes	% en peso
el por lo menos un barniz de secado con oxidación descrito aquí	10 a 90, preferiblemente 25 a 90
el uno o más compuestos de complejo neutro de manganeso descritos aquí	0.001 a 10, preferiblemente 0.1 a 5
el uno o más antioxidantes descritos aquí	0.05 a 3, preferiblemente 0.1 a 1
los pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o mezclas de ellos descritos aquí	0 a 45, preferiblemente 0.1 a 40
la una o más ceras descritas aquí	0.5 a 5, preferiblemente 1 a 4
el uno o más agentes de relleno y/o extensores descritos aquí	0 a 30, preferiblemente 1 a 20

donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de las tintas que secan con oxidación, y la suma de los porcentajes en peso es 100%.

La impresión de tipografía, también denominada como impresión de tipografía en relieve, es un procedimiento que consiste en la transferencia de tinta desde una placa dura metálica de impresión, que comprende elementos levantados, tales como letras, números, símbolos, líneas o puntos. Los elementos de impresión levantados son cubiertos con una capa de tinta de espesor constante, por la aplicación de rodillos. La tinta es entonces transferida a un artículo o un sustrato. Así, la técnica de impresión de tipografía es usada con sistemas de impresión tales como impresión de libros, impresión flexográfica e impresión por transferencia en seco.

Las tintas que secan con oxidación, particularmente preferidas para impresión mediante impresión de tipografía comprenden los siguientes componentes, en las siguientes cantidades:

Ingredientes	% en peso
el por lo menos un barniz que seca con oxidación descrito aquí	10 a 90, preferiblemente 25 a 90
el uno o más compuestos de complejo neutro de manganeso descritos aquí	0.001 a 10, preferiblemente 0.1 a 5
el uno o más antioxidantes descritos aquí	0.05 a 3, preferiblemente 0.1 a 2
los pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o mezclas de ellos descritos aquí	0 a 45, preferiblemente 0.1 a 40

la una o más ceras descritas aquí	0.5 a 5, preferiblemente 0.5 a 4
el uno o más agentes de relleno y/o extensores descritos aquí	0 a 35, preferiblemente 1 a 30

donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de las tintas que secan con oxidación, donde la suma de los porcentajes en peso da 100%.

5 La impresión en huecograbado se refiere a un procedimiento de impresión usado en particular en el campo de la impresión de documentos de seguridad. En el proceso de impresión en huecograbado, se suministra tinta a un cilindro de acero grabado que rota, que lleva una placa grabada con un patrón o imagen que va a ser impresa, por uno o por una pluralidad de cilindro(s) que aplican tinta de manera selectiva (o cilindros chablon), donde a cada cilindro de aplicación selectiva de tinta se le aplica tinta en por lo menos un color correspondiente, para formar rasgos de varios tonos. Además, el proceso de impresión en huecograbado involucra una remoción de cualquier exceso de tinta presente en la superficie del dispositivo de impresión en huecograbado. El proceso de remoción es llevado a cabo usando un sistema de retiro con papel o un tejido ("calico"), o un sistema de retiro con rodillo polimérico ("cilindro de remoción"). A continuación, la placa es puesta en contacto con un sustrato, por ejemplo con un papel, un material compuesto o polimérico en forma de lámina o forma de tejido, y la tinta es transferida bajo presión desde el grabado del dispositivo de impresión en huecograbado hasta el sustrato que va a ser impreso, formando un patrón de impresión grueso sobre el sustrato. La impresión en huecograbado suministra la impresión más consistente y de alta calidad de líneas finas. Es la tecnología de impresión para elegir, para generar diseños finos en el campo de documentos de seguridad, en particular billetes y estampillas.

Las tintas que secan con oxidación, particularmente preferidas para impresión mediante impresión en huecograbado comprenden los siguientes componentes, en las siguientes cantidades:

Ingredientes	% en peso
el por lo menos un barniz de secado con oxidación descrito aquí	10 a 90, preferiblemente 15 a 80,
el uno o más compuestos de complejo neutro de manganeso descritos aquí	0.001 a 10, preferiblemente 0.1 a 5
los pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o mezclas de ellos descritos aquí	0 a 45, preferiblemente 0.1 a 40
la una o más ceras descritas aquí	0.5 a 15, preferiblemente 2 a 10
el uno o más agentes de relleno y/o extensores descritos aquí	0 a 40, preferiblemente 10 a 40

20 donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de las tintas que secan con oxidación, donde la suma de los porcentajes en peso es 100%.

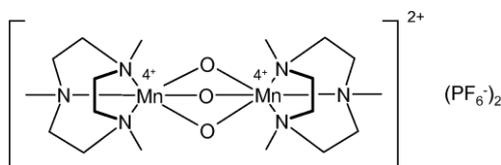
### Ejemplos

25 La presente invención es descrita ahora en más detalle con referencia a ejemplos no limitantes. Los ejemplos abajo suministran mayor detalle para el uso del agente de secado de la fórmula (II), comparado con agentes de secado de referencia en diferentes composiciones de tinta offset que seca con oxidación.

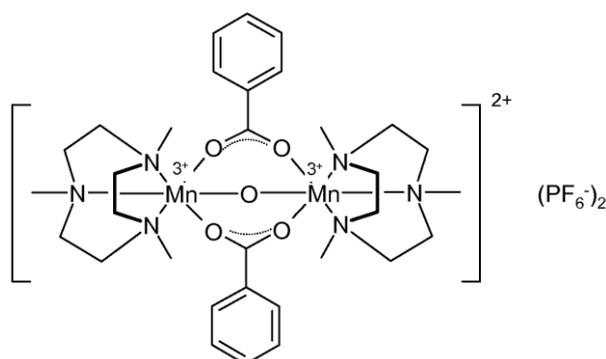
Síntesis de complejos D6 y D7 iónicos de manganeso (ejemplos de comparación)

Los complejos D6 y D7 iónicos de manganeso son descritos en el documento WO 2011/098587 A1, pp. 23-24, y tienen las siguientes estructuras:

30 D6 complejo  $[(\text{MeTACN})_2\text{Mn}_2(\text{O}_3)]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ :



D7 complejo  $[(\text{MeTACN})_2\text{Mn}_2(\text{O})((\text{OCC}_6\text{H}_5)_2)]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ :



El ligando tridentado N,N',N''-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (MeTACN) fue obtenido de ABCR GmbH & Co KG, Karlsruhe, Alemania. Todos los otros productos fueron obtenidos de Fluka, Buchs, Suiza.

5 La síntesis de D6 fue llevada a cabo como se divulga en el documento WO 2011/098583 A1, página 22, l. 31, a p. 23, línea 2, de manera análoga a las referencias K. Wiegardt et al., JACS, (1988), 110, 7398-7411, y J. Chem. Soc. Chem Commun., (1985), 347-349: una solución de N,N',N''-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (8.6 g, 49.9 mmol) en una mezcla 85:15 de EtOH/H<sub>2</sub>O (260 ml) bajo una atmósfera de argón, fue tratada con acetato de manganeso Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (7.74 g, 28.9 mmol) y acetato de sodio (17.2 g, 151 mmol). Se obtuvo una solución clara rojo profundo. Se ajustó el pH de la solución a pH = 5 mediante adición de ácido perclórico HClO<sub>4</sub> concentrado y perclorato de sodio NaClO<sub>4</sub> (25.8 g). Precipitaron cristales rojo profundo dando 8.0 g de [(N,N',N''-trimetil-1,4,7-triazaciclononano)<sub>2</sub>Mn<sup>III</sup>(μ-O)(μ-CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (58%).

A continuación, se añadió trietilamina (48 ml) a una solución de [(N,N',N''-trimetil-1,4,7-triazaciclononano)<sub>2</sub>Mn<sup>III</sup>(μ-O)(μ-CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (8 g, 9.95 mmol) disuelto en una mezcla 1:1 de EtOH/H<sub>2</sub>O (480 ml). Se añadió NaPF<sub>6</sub> (32 g, 55 mmol). Se retiró por filtración el dióxido de manganeso MnO<sub>2</sub> precipitado.

15 El complejo D6 de manganeso cristalizó como cristales rojos grandes. La recristalización desde una mezcla 1:9 de MeCN/EtOH dio 3.63 g de cristal de rojos (45%). Microanálisis (doble medición) C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>P<sub>2</sub> (calculado: C%:27.35; H%:5.36, N%:10.63): C%:27.13 y 27.16; H%:5.27 y 5.29, N%:10.52 y 10.56. La estructura de producto de D6 fue confirmada mediante análisis de estructura de cristal por rayos X.

20 La preparación de D7 (divulgada en el documento WO 2011/098583 A1, página 23, como complejo A de carboxilato de manganeso), fue llevada a cabo como se describe en el documento WO 2011/098583 A1, página 23, l. 10-16:

Se añadió una solución de ácido L-ascórbico (0.37 g, 2.1 mmol) en 40 ml de H<sub>2</sub>O a una solución del complejo D6 de manganeso (1.6 g, 2.02 mmol) y ácido benzoico (0.47 g, 3.84 mmol) en 400 ml de H<sub>2</sub>O, bajo rápida agitación. El complejo D7 de manganeso precipitó como cristales púrpura profundo (0.90 g, 45 %).

ESI-MS: (C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Mn<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> (M = 710.27601; m/z = 355.1377 (para z =2).

25 Microanálisis (doble medición) C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Mn<sub>2</sub>F<sub>12</sub>P<sub>2</sub> (calculado:

C%:38.41; H%:5.24, N%:8.40): C%:37.71 y 37.77; H%:4.78 y 4.89,

N%:8.14 y 8.19. La estructura de producto D7 fue confirmada mediante análisis de estructura de cristal por rayos X.

Preparación de composiciones de tinta offset que seca con oxidación.

30 Las composiciones de tinta que seca con oxidación fueron preparadas mezclando a temperatura ambiente los ingredientes listados en la tabla 1. La pasta resultante fue molida en un molino SDY300 de tres rodillos en 3 pasos (un primer paso a una presión de 6 bar, un segundo y un tercer paso a una presión de 12 bar).

35 Se añadieron los agentes de secado (en una cantidad listada en las tablas 3-5) a la pasta obtenida como se describió anteriormente y en un SpeedMixer™ (DAC 150 SP CM31 de Hauschild Engineering) se mezclaron aproximadamente 10 g de dichas composiciones así obtenidas, a una velocidad de 2500 rpm por 3 minutos a temperatura ambiente. Se midió la viscosidad de las composiciones de tinta offset que seca con oxidación, en un reómetro rotacional Haake Roto Visco 1 (40°C y 1000 s<sup>-1</sup>), como se da en la tabla 1.

Método de impresión

Se imprimieron las composiciones de tinta offset que seca con oxidación, con un equipo de prueba Multipurpose Printability de Prüfbau sobre los sustratos indicados en las tablas 3-5. La cantidad de composición de tinta offset

que seca con oxidación fue de 1 g/m<sup>2</sup> o 4 g/m<sup>2</sup>, como se indica en las tablas 3-5.

Método de medición del tiempo de secado

5 Aproximadamente una hora después de haber impreso las composiciones de tinta offset que seca con oxidación sobre los sustratos, se cortaron especímenes de prueba (rectángulo de 2cm x 3cm). El rectángulo fue cubierto con un rectángulo blanco del mismo sustrato. Los rectángulos combinados fueron pasados a través de un Intaglio Proof Press ORMAG a 80°C bajo una presión de 3.4 bar. Se separaron los rectángulos y se evaluó cualquier transferencia de composición de tinta sobre el rectángulo de sustrato blanco. Se repitió el proceso cada hora hasta que no fue visible transferencia de composición de tinta al rectángulo de sustrato blanco de polímero. Las condiciones de laboratorio eran 20-22°C y 50-60% de humedad relativa.

10 Método de medición de estabilidad

Se evaluó la estabilidad de las composiciones de tinta offset que seca con oxidación mediante una capa gruesa cubierta con una placa de vidrio, donde el periodo de estabilidad se refería al tiempo durante el cual las composiciones de tinta offset que seca con oxidación permanecen sobre la placa de vidrio sin observar formación de piel.

15 Se colocaron dos cintas adhesivas con un espesor de 55 micrómetros sobre los dos bordes de una placa de vidrio. Se colocó una muestra de composición de tinta offset que seca con oxidación con una espátula cubriendo la placa de vidrio, entre las dos cintas adhesivas. Se retiraron las cintas adhesivas.

20 Se colocó la placa de vidrio con la composición de tinta offset que seca con oxidación en un Drying Recorder BK10 o BK3 de Mickle Lab Engineering. Se registró el tiempo hasta que el recubrimiento de tinta estuvo completamente seco, es decir hasta que la aguja del Drying Recorder no dejó ninguna marca en la muestra recubierta, correspondiente a una etapa (IV, Tiempo de Secado Completo) de acuerdo con la norma ASTM 5895. El tiempo fue registrado como el tiempo de estabilidad de la composición de tinta. Condiciones de laboratorio: fueron 20-22°C y 50-60% de humedad relativa.

ΔE método de medición de acuerdo con CIELAB (1976)

25 Se midió la diferencia de color entre una composición de tinta offset que seca con oxidación que comprende el agente D# de secado y las composiciones de tinta offset que seca con oxidación que comprenden el agente D2 de secado a 3.7 % en peso (ejemplo C2 de comparación) y se expresó como ΔE CIELAB (1976). Los valores ΔE fueron medidos con un espectrofotómetro SF 300 de Datacolor. Las mediciones fueron ejecutadas con un espectrofotómetro de doble canal con geometría difusa de iluminación/detección a 8° (diámetro de esfera: 66 mm; BaSO<sub>4</sub> recubierto, fuente de luz: xenón pulsado, filtrada a aproximadamente, D65 (observador estándar 10°))

30 Se midieron los ΔE usando las muestras del ejemplo C2 de comparación, como el compuesto de referencia de acuerdo con lo siguiente:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} = [(L^*_{(Muestra\#)} - L^*_{(C2)})^2 + (a^*_{(Muestra\#)} - a^*_{(C2)})^2 + (b^*_{(Muestra\#)} - b^*_{(C2)})^2]^{1/2},$$

en la que

35 ΔL\* es la diferencia de luminosidad

Δa\* es la diferencia rojo-verde

Δb\* es la diferencia azul/amarillo

Mayor ΔE indica desviación más fuerte del color de la muestra usada como estándar (C2, muestra que comprende D2 a una concentración de metal de 0.35 % en peso).

40 Método de medición del bronceado

Los valores de bronceado fueron medidos con un espectrofotómetro WICO10 5&5 de Phyma.

45 Las composiciones secas de tinta offset que seca con oxidación fueron iluminadas con una fuente de luz D65 (observador estándar 10° CIE) a 45° (desde la normal a la superficie del sustrato). Las mediciones del valor de matiz "h" fueron ejecutadas a 0° (desde la normal de la superficie del sustrato) y a -22.5° (desde la normal de la superficie del sustrato normal). La diferencia |Δh| fue calculada con lo siguiente:

$$|\Delta h| = h_{(0^\circ)} - h_{(-22.5^\circ)}$$

Mayor  $|\Delta h|$  indica mayor diferencia de color en los dos ángulos de observación, es decir un mayor efecto de bronceado.

Amarillamiento

- 5 El amarillamiento de las capas hechas de las composiciones de tinta offset que seca con oxidación es expresado como  $\Delta b^*$  CIELAB (1976).

Los valores  $b^*$  fueron medidos con un espectrofotómetro Microflash® MF45 de Datacolor. Las composiciones de tinta offset que seca con oxidación fueron iluminadas con una fuente de luz D65 (observador estándar 10°). Se calcularon los  $\Delta b^*$  de acuerdo con lo siguiente:

$$\Delta b^* = [b^*_{\text{después de 7 días en horno a } 60^\circ\text{C}} - b^*_{\text{después de 1 día en horno a } 60^\circ\text{C}}]$$

10

$$\Delta b^* = [b^*_{\text{después de 14 días en horno a } 60^\circ\text{C}} - b^*_{\text{después de 1 día en horno a } 60^\circ\text{C}}]$$

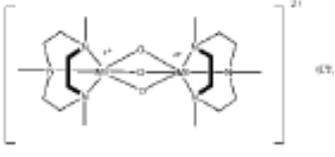
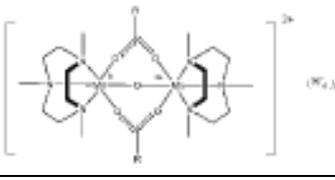
Tabla 1. Composiciones de tinta offset que seca con oxidación

Ingredientes	Composición I1 % en peso	Composición I2 % en peso	Composición I3 % en peso
Barniz I Resina alquídica	30	30	30
Barniz II (40 partes de resinas fenólica/alquifenólica cocidas en 40 partes de aceite de tung y disueltas en 20 aceite mineral (PKWF 6/9 af))	40.73	40.73	57.73
Pigmento (violeta pigmento C.I. 23)	25	-	-
Pigmento blanco (TiO <sub>2</sub> )	-	25	-
Sílice pirógena	-	-	8
Cera (cera de PE)	4	4	4
Antioxidante (tert-butil hidroquinona)	0.27	0.27	0.27
Viscosidad (Pa·s)	8.5	4.1	7.1
Los % en peso están basados en el peso total de las composiciones de tinta offset que seca con oxidación.			

Tabla 2: catalizadores con oxidación (agentes de secado)

Catalizador con oxidación	Metal	Componentes de agente de secado	Concentración de los componentes del agente de secado en el agente de secado [% en peso]	Concentración de los metales en el agente de secado [% en peso] <sup>a</sup>
D1	Mn <sup>2+</sup> Mn <sup>+</sup>	Mezcla de estructuras (II) CAS [1381939-25-82]	<10	1
Nuodex DryCoat		Etil hexanol CAS [104-76-7]	<5	
		Queroseno desaromatizado CAS [64742-48-9]	70-90	
D2	Co <sup>2+</sup> Mn <sup>2+</sup>	Co-octoato CAS [136-52-7] Mn-octoato CAS	20-50 20-50	4.7 4.7

ES 2 691 096 T3

Catalizador con oxidación	Metal	Componentes de agente de secado	Concentración de los componentes del agente de secado en el agente de secado [% en peso]	Concentración de los metales en el agente de secado [% en peso] <sup>a</sup>
		[13434-24-7]		
		Hidrocarburos C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> CAS [93924-45-9]	20-50	
		Acidos grasos CAS [61789-52-4]	1-5	
D3	Mn <sup>2+</sup>	Manganeso neodecanoato	40-60	7
Borchers seco 0411 HS		CAS [27253-32-3]	< 20	
		Ester de 2,2'bipiridilo ácido graso	20-40	
	Mo <sup>2+</sup>	bis(2-etilhexanoato-O) de dioxomolibdeno CAS	62	15.3
D4 Mirecourt Shepherd OCTMO 155E		[94232-43-6] 2- ácido 2- etilhexanoico	38	
D5	V <sup>2+</sup>	Compuestos de vanadio	50-70	5.1
Borchers VP0132		Dibutil hidrogenofosfato	20-27	
D6		MnMeTACN <sup>2+</sup> (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ) <sub>2</sub>	10	1.39
		Acetona	90	
D7			10	1.09
		Acetona	90	
en la que R=Ph				

<sup>a</sup> determinado analíticamente por ICP-MS.

Tabla 3: composiciones de tinta offset de secado con oxidación, basadas en I1 y que comprenden varios agentes de secado (ejemplos E# y ejemplos de comparación C#)

Ejemplo	Sustrato	Agente de secado[% en peso]	Metal en la composición de tinta[% en peso]	Tiempo de secado[horas] <sup>b</sup>	Estabilidad sobre placa de vidrio[horas]	$\Delta E$ <sup>a</sup>	Bronceamiento <sup>c</sup>
E1	Guardian®	D1/3.5	D1/0.035	5	>48	2.25	-4.55
C1	Guardian®	D2/0.37	D2/0.035	40	>48	-	-
C2	Guardian®	D2/3.7	D2/0.35	16	>48	Standard	-15.51
C3	Guardian®	D3/0.5	D3/0.035	40	>48	-	-
C4	Guardian®	D3/5.0	D3/0.35	8	37	1.18	-7.65
C5	Guardian®	D4/0.23	D4/0.035	>48	>48	-	-
C6	Guardian®	D4/2.3	D4/0.35	>48	>48	7.17	-27.73
C7	Guardian®	D5/0.7	D5/0.035	>48	>48	-	-
C8	Guardian®	D5/7.0	D5/0.35	20	48	5.27	-34.15
C9	Guardian®	D6/2.5	D6/0.035	16	46	11.99	16.96
C10	Guardian®	D7/3.2	D7/0.035	>48	48	10.90	109.71

<sup>b</sup> 1 g/m<sup>2</sup>

<sup>c</sup> 4 g/m<sup>2</sup>

Guardian® es un producto comercial de Securrency.

- 5 Como se muestra en la tabla 3, la composición de tinta offset que seca con oxidación de acuerdo con la presente invención (E1) exhibió reducción en el tiempo de secado, en comparación con composiciones de tinta offset que seca con oxidación que comprenden como agente de secado componentes de octoato de cobalto y octoato de manganeso (C1-C2), neodecanoato de manganeso y 2,2'bipiridilo (C3-C4), bis(2-etilhexanoato-O) de dioxomolibdeno (C5-C6), compuestos de vanadio (C7-C8) o compuestos de manganeso (C9-C10). Para
- 10 composiciones de tinta offset que seca con oxidación que comprenden una misma cantidad de metal (0.035 % en peso), la composición de tinta offset que seca con oxidación de acuerdo con la presente invención (E1) exhibió un descenso de por lo menos 3 veces en el tiempo de secado.

Adicionalmente a la fuerte reducción en el tiempo de secado, la composición de tinta offset que seca con oxidación de acuerdo con la presente invención (E1) exhibió además un mejorado comportamiento de bronceado.

15

Tabla 4: composiciones de tinta offset de secado con oxidación, basadas en I1 y que comprenden varios agentes de secado e impresas sobre diferentes sustratos

	Agente de secado [% en peso]	Metal en la composición de tinta [% en peso]	Tiempo de secado [horas] <sup>b</sup> con sustrato:				
			Guardian®	WinTHRU®	Hybrid™	Luxor® / Alufin®	Diamone®
E2	D1/3.5	D1/0.035	5	24	4	16	4
C11	D2/0.37	D2/0.035	40	48	24	40	24
C12	D2/3.7	D2/0.35	16	24	8	16	8
C13	D3/0.5	D3/0.035	40	48	16	40	20
C14	D4/0.23	D4/0.035	>48	>48	>48	>48	>48
C15	D5/0.7	D5/0.035	>48	>48	>48	>48	>48
C16	D6/2.5	D6/0.035	16	>48	10	20	8
C17	D7/3.2	D7/0.035	>48	>48	30	>48	24

Guardian® y WinTHRU ® son productos comerciales de Security

5 Hybrid<sup>MR</sup> son productos comerciales de Louisenthal

Luxor® / Alufin® KPW Hot Stamping es un producto comercial de Leonhard Kurz Stiftung

Diamone® es un producto comercial de Arjowiggins

10 Como se muestra en la tabla 4, el desempeño mejorado de la composición de tinta offset que seca con oxidación de acuerdo con la presente invención (E2) en términos de tiempo de secado, es similar cuando la tinta fue aplicada a diferentes sustratos no porosos. Mientras podría obtenerse un desempeño similar con una composición de tinta offset que seca con oxidación que comprende como un componente de agente de secado, octoato de cobalto y octoato de manganeso (C12) en algunos sustratos, dicho componente de agente de secado estaba presente en una cantidad 10 veces mayor que la presente en la composición de acuerdo con la presente invención (0.35 % en peso en lugar de 0.035 % en peso).

15

Tabla 5A-1 composiciones de tinta offset de secado con oxidación, basadas en I2 y que comprenden diferentes agentes de secado (ejemplos E# y ejemplos de comparación C#)

Ejemplo	Sustrato	Agente de secado[% en peso]	Metal en la composición de tinta[% en peso]	b* después de impresión	b* después de 1 día en horno a 60 °C/c	b* después de 2 días en horno a 60 °C/c	b* después de 4 días en horno a 60 °C/c	b* después de 7 días en horno a 60 °C/c	b* después de 14 días en horno a 60 °C/c	b* después de 21 días en horno a 60 °C/c	b* después de 28 días en horno a 60 °C/c	b* después de 56 días en horno a 60 °C/c
E3	Guardian®	D1/3.5	D1/0.035	5.78	17.11	17.94	18.99	19.63	20.39	20.63	20.92	22.53
C18	Guardian®	D2/0.37	D2/0.035	5.05	12.98	14.15	15.51	16.52	17.57	18.08	18.26	19.72
C19	Guardian®	D2/3.7	D2/0.35	5.56	15.42	17.68	19.11	20.07	21.27	21.88	21.90	23.35
C20	Guardian®	D3/0.5	D3/0.035	5.64	13.61	14.58	15.47	16.38	17.25	17.18	18.02	19.52
C21	Guardian®	D4/0.23	D4/0.035	5.96	9.19	9.66	9.94	10.38	11.23	11.98	12.25	13.69
C22	Guardian®	D5/0.7	D5/0.035	5.55	10.55	11.83	13.23	14.36	16.09	17.08	17.07	18.73
C23	Guardian®	D6/2.5	D6/0.035	5.69	12.45	12.47	13.89	14.80	16.00	16.23	16.48	17.68
C24	Guardian®	D7/3.2	D7/0.035	5.64	8.89	9.14	9.29	9.91	11.00	11.11	11.37	12.92

c 4 g/m<sup>2</sup>

Tabla 5A-2 composiciones de tinta offset de secado con oxidación, basadas en I2 y que comprenden diferentes agentes de secado (ejemplos E# y ejemplos de comparación C#)

Ejemplo	Sustrato	Agente de secado/[% en peso]	Metal en la composición de tinta/[% en peso]	Ab* (b* 7 días en horno - b*1 día en horno)	Ab* (b* 14 días en horno - b*1 día en horno)	Ab* (b* 21 días en horno - b*1 día en horno)	Ab* (b* 28 días en horno - b*1 día en horno)	Ab* (b* 56 días en horno - b*1 día en horno)
E3	Guardian®	D1/3.5	D1/0.035	2.52	3.28	3.52	3.81	5.42
C18	Guardian®	D2/0.37	D2/0.035	3.54	4.59	5.10	5.28	6.74
C19	Guardian®	D2/3.7	D2/0.35	4.65	5.85	6.46	6.48	7.93
C20	Guardian®	D3/0.5	D3/0.035	2.77	3.64	3.57	4.41	5.91
C21	Guardian®	D4/0.23	D4/0.035	1.19	2.04	2.79	3.06	4.50
C22	Guardian®	D5/0.7	D5/0.035	3.81	5.54	6.53	6.52	8.18
C23	Guardian®	D6/2.5	D6/0.035	2.35	3.55	3.78	4.03	5.23
C24	Guardian®	D7/3.2	D7/0.035	1.02	2.11	2.22	2.48	4.03

ES 2 691 096 T3

Tabla 5B-1 composiciones de tinta offset de secado con oxidación, basadas en I3 y que comprenden diferentes agentes de secado (ejemplos E# y ejemplos de comparación C#)

Ejemplo	Sustrato	Agente de secado[% en peso]	Metal en la composición de tinta[% en peso]	b* después de impresión	b* después de 1 día en horno a 60 °C/c	b* después de 2 días en horno a 60 °C/c	b* después de 4 días en horno a 60 °C/c	b* después de 7 días en horno a 60 °C/c	b* después de 14 días en horno a 60 °C/c	b* después de 21 días en horno a 60 °C/c	b* después de 28 días en horno a 60 °C/c	b* después de 56 días en horno a 60 °C/c
E4	Guardian®	D1/3.5	D1/0.035	7.25	20.05	21.21	22.23	23.04	24.30	25.13	25.59	26.54
C25	Guardian®	D2/0.37	D2/0.035	7.06	16.75	18.95	20.17	22.18	23.38	24.63	24.17	26.31
C26	Guardian®	D2/3.7	D2/0.35	7.16	22.09	23.25	23.78	26.26	27.71	28.65	28.93	30.60
C27	Guardian®	D3/0.5	D3/0.035	7.22	17.2	18.62	19.87	21.13	22.02	23.75	23.86	25.33
C28	Guardian®	D4/0.23	D4/0.035	7.68	12.13	13.14	14.03	15.12	16.25	17.62	17.93	20.20
C29	Guardian®	D5/0.7	D5/0.035	7.21	14.45	14.45	16.67	17.59	18.85	19.83	20.58	22.57
C30	Guardian®	D6/2.5	D6/0.035	7.02	17.98	19.50	19.43	21.28	22.82	23.68	24.10	24.82
C31	Guardian®	D7/3.2	D7/0.035	6.73	13.20	14.07	14.74	16.82	17.83	17.93	18.57	20.60

c 4 g/m<sup>2</sup>

Tabla 5B-2 composiciones de tinta offset de secado con oxidación, basadas en I3 y que comprenden diferentes agentes de secado (ejemplos E# y ejemplos de comparación C#)

Ejemplo	Sustrato	Agente de secado[% en peso]	Metal en la composición de tinta[% en peso]	Ab* (b* 7 días en horno - b* 1 día en horno)	Ab* (b* 14 días en horno - b* 1 día en horno)	Ab* (b* 21 días en horno - b* 1 día en horno)	Ab* (b* 28 días en horno - b* 1 día en horno)	Ab* (b* 56 días en horno - b* 1 día en horno)
E4	Guardian®	D1/3.5	D1/0.035	2.99	4.25	5.08	5.54	6.49
C25	Guardian®	D2/0.37	D2/0.035	5.43	6.63	7.88	7.42	9.56
C26	Guardian®	D2/3.7	D2/0.35	4.17	5.62	6.56	6.84	8.51
C27	Guardian®	D3/0.5	D3/0.035	3.93	4.82	6.55	6.66	8.13
C28	Guardian®	D4/0.23	D4/0.035	2.99	4.12	5.49	5.80	8.07
C29	Guardian®	D5/0.7	D5/0.035	3.14	4.40	5.38	6.13	8.12
C30	Guardian®	D6/2.5	D6/0.035	3.30	4.84	5.70	6.12	6.84
C31	Guardian®	D7/3.2	D7/0.035	3.62	4.63	4.73	5.37	7.40

5 Como se muestra en las tablas 5A-1/2 y 5B-1/2, las composiciones de tinta offset que seca con oxidación de acuerdo con la presente invención (E3-4) exhibieron características similares o mejoradas de no amarillamiento por envejecimiento, en comparación con otras composiciones de tinta. Entretanto, las composiciones de tinta offset que seca con oxidación que comprenden como componente de agente de secado bis(2-etilhexanoato-O) de dioxomolibdeno (D4, C21 y C28) exhibieron características similares o mejores de no amarillamiento por envejecimiento, en comparación con las composiciones de tinta offset que seca con oxidación de acuerdo con la presente invención (E3 y E4), la composición de tinta fresca (C21 y C28) tuvo una sombra marrón intrínseca debida al complejo de molibdeno y esta sombra permaneció durante el envejecimiento.

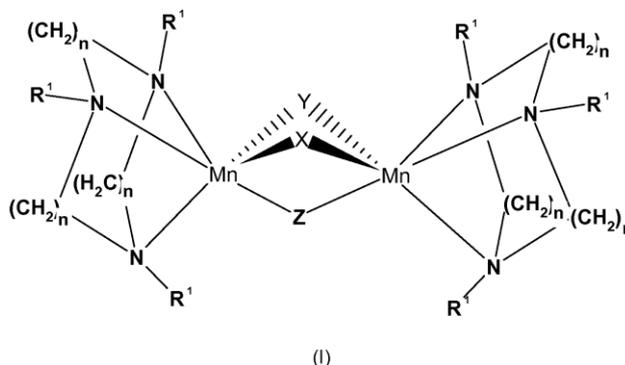
15 Como se muestra en las tablas 3 a 5, el uso de compuestos de complejo neutro de manganeso de estructura (II) en tintas que secan con oxidación, condujo sorprendentemente a un fuerte descenso del tiempo de secado, cuando la tinta es aplicada a un sustrato no poroso, mientras es una solución ambientalmente amigable, comparada con otros agentes de secado que son usados comúnmente en el campo y mientras mantiene buenas características de no amarillamiento y comportamiento con el envejecimiento.

Además, el uso de compuestos de complejo neutro de manganeso de la estructura (II) en tintas que secan con

oxidación que comprenden pigmentos coloreados condujo no sólo a las ventajas descritas anteriormente aquí, sino también a un desempeño sorprendentemente mejorado de bronceado.

REIVINDICACIONES

1. Una tinta que seca con oxidación para impresión mediante un proceso offset, proceso de tipografía o proceso de huecograbado sobre un sustrato no poroso seleccionado de entre el grupo que consiste en materiales de polímero, materiales compuestos, metales o materiales metalizados y combinaciones de ellos, donde dicha tinta que seca con oxidación comprende por lo menos un barniz de secado con oxidación y uno o más compuestos de complejo neutro de manganeso que tiene la fórmula (I)



en la que

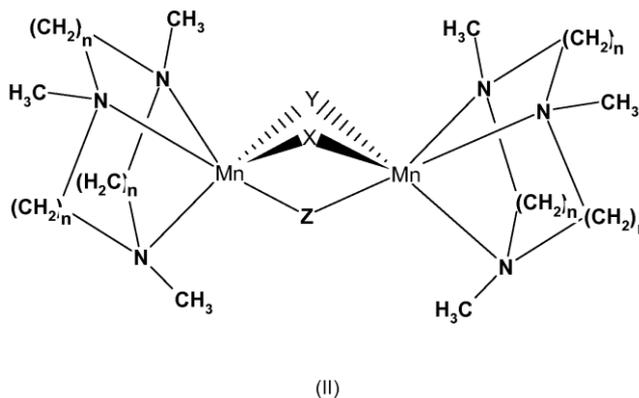
R¹ son idénticos o diferentes uno de otro y seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilos C₁-C₁₈, alqueniilos C₁-C₁₈, alquiniilos C₁-C₁₈ y cicloalquilos C₃-C₁₂;

n es un entero en el intervalo entre 1 y 5;

X, Y y Z son R²COO⁻ idénticos o diferentes uno de otro;

R² son idénticos o diferentes uno de otro y seleccionados de entre el grupo que consiste en H, alquilos C₁-C₁₈, alqueniilos C₁-C₁₈, alquiniilos C₁-C₁₈, cicloalquilos C₃-C₁₂, cicloalqueniilos C₃-C₁₂, heterocicloalquilos C₁-C₁₂ y aralquilos C₇-C₁₂.

2. La tinta que seca con oxidación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el uno o más compuestos de complejo neutro de manganeso son compuestos o mezclas de compuestos de la estructura (II)



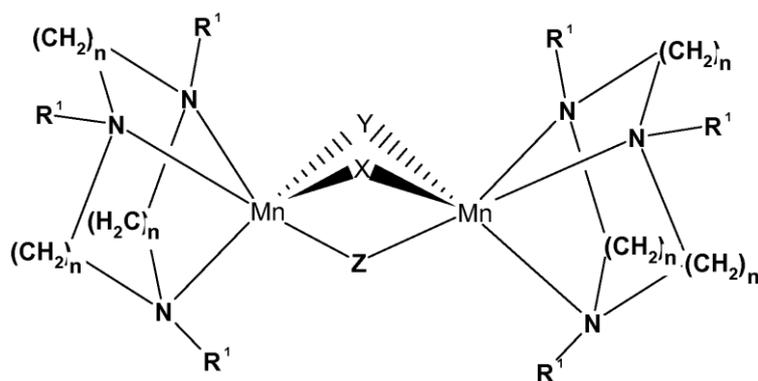
en la que

X, Y y Z son idénticos o diferentes uno de otro y son seleccionados de entre el grupo que consiste en CH₃-COO⁻ o CH₃-(CH₂)₃-CH(CH₃CH₂)COO⁻, y

n es un entero en un intervalo entre 1 y 4.

3. La tinta que seca con oxidación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además a) uno o más colorantes, preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 % en peso, y/o b) pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o mezclas de ellos, preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 45 % en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta que seca con oxidación.

- 5 4. La tinta que seca con oxidación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la tinta que seca con oxidación comprende además pigmentos ópticamente variables o una mezcla de diferentes pigmentos ópticamente variables, preferiblemente seleccionados de entre el grupo que consiste en pigmentos de interferencia de película delgada, pigmentos de interferencia de película delgada magnética, pigmentos de interferencia recubiertos, pigmentos de cristal líquido colestérico y mezclas de ellos.
- 10 5. La tinta que seca con oxidación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además uno o más antioxidantes, preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 0.05 hasta aproximadamente 3 % en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta que seca con oxidación.
- 15 6. La tinta que seca con oxidación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además uno o más agentes de relleno o extensores, preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 40 % en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta que seca con oxidación.
- 20 7. La tinta que seca con oxidación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además uno o más ceras, preferiblemente en una cantidad desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 15 % en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta que seca con oxidación.
- 25 8. La tinta que seca con oxidación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la tinta que seca con oxidación comprende además uno o más materiales que pueden ser leídos en máquina, seleccionados de entre el grupo que consiste en materiales magnéticos, materiales luminiscentes, materiales conductores de la electricidad, materiales que absorben en el infrarrojo y combinaciones o mezclas de ellos.
- 30 9. Un procedimiento para producir la tinta que seca con oxidación, citada en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende un paso de dispersión, mezcla y/o molienda del barniz que seca con oxidación, con el uno o más compuestos de complejo neutro de manganeso.
- 35 10. Un elemento de seguridad que comprende un sustrato no poroso seleccionado de entre el grupo que consiste en materiales de polímero, materiales compuestos, metales o materiales metalizados y combinaciones de ellos, y una capa o cobertura hecha de la tinta que seca con oxidación, citada en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 40 11. Un documento de seguridad que comprende un sustrato no poroso seleccionado de entre el grupo que consiste en materiales de polímero, materiales compuestos, metales o materiales metalizados y combinaciones de ellos, y una capa o cobertura hecha de la tinta que seca con oxidación, citada en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, o un elemento de seguridad de acuerdo con la reivindicación 10.
- 45 12. Un procedimiento para producir un elemento de seguridad, que comprende un paso a) de aplicación mediante un proceso de impresión, seleccionado de entre el grupo que consiste en offset, tipografía, y huecograbado, de la tinta que seca con oxidación citada en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 sobre un sustrato no poroso seleccionado de entre el grupo que consiste en materiales de polímero, materiales compuestos, metales o materiales metalizados y combinaciones de ellos.
- 50 13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende además un paso b) de secado de la tinta que seca con oxidación en presencia de aire, de modo que se forma una capa o cobertura sobre el sustrato no poroso seleccionado de entre el grupo que consiste en materiales de polímero, materiales compuestos, metales o materiales metalizados y combinaciones de ellos, donde dicho paso de secado es ejecutado después del paso a).
- 55 14. Un uso de uno o más compuestos neutros de manganeso que tienen la fórmula (I)



(I)

en la que

R<sup>1</sup> son idénticos o diferentes uno de otro y son seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquénilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquínilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> y cicloalquilos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>;

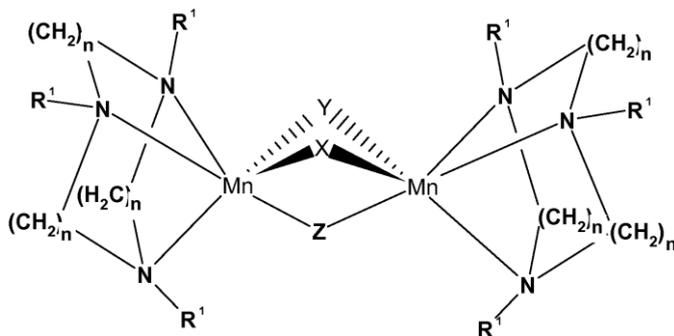
5 n es un entero en un intervalo entre 1 y 5;

X, Y y Z son R<sup>2</sup>COO<sup>-</sup> idénticos o diferentes uno de otro;

R<sup>2</sup> son idénticos o diferentes uno de otro y son seleccionados de entre el grupo que consiste en H, alquilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquénilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquínilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquénilos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, heterocicloalquilos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y aralquilos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>,

10 como un catalizador de oxipolimerización para tintas que secan con oxidación para impresión mediante un proceso offset, proceso de tipografía o proceso de huecograbado, sobre un sustrato no poroso, seleccionado de entre el grupo que consiste en materiales de polímero, materiales compuestos, metales o materiales metalizados y combinaciones de ellos.

15. Un uso de uno o más compuestos de complejo neutro de manganeso que tienen la fórmula (I)



(I)

15

en la que

R<sup>1</sup> son idénticos o diferentes uno de otro y son seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquénilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquínilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> y cicloalquilos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>;

n es un entero en un intervalo entre 1 y 5;

20 X, Y y Z son R<sup>2</sup>COO<sup>-</sup> idénticos o diferentes uno de otro;

R<sup>2</sup> son idénticos o diferentes uno de otro y seleccionados de entre el grupo que consiste en H, alquilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquénilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquínilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquénilos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, heterocicloalquilos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y aralquilos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>,

25 en la tinta que seca con oxidación citada en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para reducir el tiempo de secado de ficha tinta que seca con oxidación, cuando es aplicada como una capa o como una cobertura mediante

## ES 2 691 096 T3

un proceso de impresión seleccionado de entre el grupo que consiste en procesos offset, procesos de tipografía y procesos de impresión de huecograbado sobre un sustrato no poroso seleccionado de entre el grupo que consiste en materiales de polímero, materiales compuestos, metales o materiales metalizados y combinaciones de ellos.