

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 949**

51 Int. Cl.:

B41M 3/14 (2006.01)

B41N 3/08 (2006.01)

B41M 1/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2016 PCT/EP2016/059146**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2016 WO16173975**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2016 E 16722543 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 3288768**

54 Título: **Proceso de impresión offset en húmedo**

30 Prioridad:

28.04.2015 EP 15165381

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

20.12.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEPRINCE, CÉCILE;
JADAS, LESLIE y
FRIEDLI, ADRIAN**

74 Agente/Representante:

TORO GORDILLO, Ignacio

ES 2 735 949 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

Proceso de impresión offset en húmedo

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere al campo de las soluciones humectantes respetuosas con el medio ambiente para procesos de impresión offset en húmedo basados en tintas de secado oxidativo. En particular, La invención se refiere a un proceso de impresión offset en húmedo para producir características de seguridad en documentos de seguridad.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los procesos de impresión offset consisten en métodos indirectos en los que una tinta se transfiere de una plancha de impresión a un cilindro de mantilla y luego dicha tinta se transfiere sobre un sustrato. Por consiguiente, el cilindro de mantilla es entintado por la plancha de impresión. La impresión offset aprovecha la diferencia en la energía superficial entre el área con imagen y el área sin imagen de la plancha de impresión. El área con imagen es oleófila, mientras que el área sin imagen es hidrófila. Por tanto, las tintas oleosas utilizadas en el método tienden a adherirse al área con imagen y a ser repelidas desde el área sin imagen de la plancha de impresión. La impresión offset en húmedo se realiza habitualmente alimentando una solución humectante (también denominada en la técnica como solución de mojado) y una tinta oleófila a la superficie de la plancha de impresión para permitir que las áreas con imagen reciban preferiblemente la tinta y las áreas sin imagen, preferiblemente la solución humectante y, después, transfiriendo la tinta depositada en las áreas con imagen sobre un sustrato.

En un proceso de impresión offset en húmedo convencional, la plancha de impresión se moja con una solución humectante, lo que aumenta la diferencia en la energía superficial entre el área con y sin imagen de la plancha de impresión, mejorando así la repelencia de tinta del área sin imagen y la receptividad de tinta de la imagen. En tal proceso, el agua forma una película en las áreas hidrófilas (es decir, las áreas sin imagen) de la plancha de impresión, pero se contrae en pequeñas gotas en las áreas repelentes del agua (es decir, las áreas con imagen). Cuando se pasa un rodillo entintado sobre la plancha de impresión humedecida, es incapaz de entintar las áreas cubiertas por la película de agua, pero empuja las gotitas en las áreas repelentes del agua y estas se entintan. En otras palabras, las soluciones humectantes se utilizan para separar las áreas con imagen y sin imagen para evitar la transferencia de tinta a las áreas sin imagen de la plancha de impresión. Además, la solución humectante debe cumplir varias tareas, incluyendo humectar el área sin imagen rápidamente, uniformemente y sin exceso; producir rápidamente una emulsión homogénea con la tinta oleosa; proteger la plancha de impresión contra la corrosión y el desgaste y mantener una temperatura baja y constante en el tren de entintado.

Las tintas de secado oxidativo (es decir, tintas que se secan por oxidación en presencia de oxígeno, en particular, en presencia del oxígeno de la atmósfera) se utilizan habitualmente durante los procesos de impresión offset. Las tintas de secado oxidativo comprenden preferiblemente catalizadores o secadores (también denominados en la técnica como secantes, agentes secantes, desecantes o desecadores) para configurar el proceso de oxidación. Los ejemplos de secadores incluyen sales inorgánicas u orgánicas de metal(es), jabones metálicos de ácidos orgánicos, complejos metálicos y sales de complejos metálicos. Los secadores conocidos comprenden metales tales como, por ejemplo, cobalto, cobre, manganeso, cerio, circonio, bario, estroncio, litio, bismuto, calcio, vanadio, cinc, hierro y sus mezclas. En particular, las sales de cobalto son ampliamente utilizadas como secadores de tintas y revestimientos debido a su alta eficiencia oxidativa y su robustez, es decir, su eficiencia permanece independiente de las composiciones de revestimiento.

Si la tinta no se seca rápidamente, se transfiere. La transferencia se produce cuando la tinta de impresión que no está seca se adhiere a la parte posterior de un sustrato impreso colocado sobre ella durante el apilamiento de los sustratos impresos cuando sale de las prensas (véase, por ejemplo, el documento US 4.604.952). Este es un problema particular en el uso del procesamiento de impresión off-set para producir características de seguridad. Los billetes de banco y otros documentos de seguridad suelen llevar una multitud de características de seguridad superpuestas que se aplican una tras otra. Si la característica de seguridad aplicada anteriormente, por ejemplo, una imagen de fondo o un patrón gráfico, aún no se ha secado lo suficiente, todo el proceso de impresión multi-etapa se retrasa.

Con el objetivo de acelerar el proceso de secado, ha sido la práctica añadir secadores, en particular secadores que contienen cobalto, a la solución humectante. Aunque la tinta y la solución humectante son inmiscibles, una cierta cantidad de solución humectante se transfiere invariablemente de la plancha a los rodillos entintadores. Los secadores se transportan al sistema de entintado y se emulsionan en la tinta (véase, por ejemplo, el documento US 3.354.824).

El documento JP 2001341458 A describe soluciones humectantes para procesos de impresión litográfica, comprendiendo dichas soluciones humectantes una sal metálica de ácido graso como secador para acelerar el proceso de secado de tintas de secado oxidativo sobre papel. Dado que las sales metálicas de ácidos grasos

descritas no son solubles en agua, se absorben en granos porosos, en particular partículas de sílice hidrófobas que tienen un tamaño promedio entre 0,1 μm y 10 μm , que se dispersan en el agua. Por consiguiente, tales partículas hidrófobas son propensas a la precipitación, lo que conduce a soluciones humectantes que carecen de estabilidad durante el almacenamiento y el uso en la máquina de impresión offset. La descripción menciona que, por ejemplo, el cobalto, manganeso, plomo, hierro, calcio, cerio o los metales de tierras raras se pueden usar como componente metálico de la sal metálica de ácidos grasos. Los únicos ejemplos descritos en el documento JP 2001341458 A son sales de ácidos grasos que contienen cobalto. Los compuestos que contienen cobalto (solubles en agua e insolubles en agua) se clasifican como SVHC (sustancia de gran preocupación) para la salud y el medio ambiente. El documento US 3.908.547 A describe un proceso para hidrofilar las áreas sin imagen de un maestro de impresión producido por electrofotografía que comprende tratar al maestro con una solución hidrofilarizante que comprende agua, al menos una sal de metal bivalente, al menos una sal metálica fácilmente hidrolizable y una resina de urea-formaldehído soluble en agua curable por una sal metálica bivalente.

Debido a la creciente preocupación por los compuestos que contienen cobalto por razones de salud y medio ambiente y debido a que se utilizan grandes cantidades de soluciones humectantes y, en consecuencia, se producen grandes cantidades de residuos, existe una gran necesidad de soluciones humectantes respetuosas con el medio ambiente.

Por tanto, sigue existiendo la necesidad de un proceso de impresión offset en húmedo que utilice una solución humectante respetuosa con el medio ambiente que combine la estabilidad durante el almacenamiento a temperatura ambiente y la estabilidad a baja temperatura en la máquina de impresión sin afectar al rendimiento de secado de la tinta aplicada para producir características de seguridad en un sustrato.

SUMARIO DE LA INVENCION

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es superar las deficiencias de la técnica anterior tal como se ha analizado anteriormente. Esto se logra mediante la provisión del uso de una o más sales de manganeso (II) solubles en agua, respetuosas con la salud y el medio ambiente, de un ácido carboxílico C1-C3, preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1-C3, más preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1 o C2 (es decir, formiato de manganeso (II) y acetato de manganeso (II)) como aditivos en una solución humectante para un proceso de impresión offset en húmedo, en particular para un proceso indirecto de impresión offset en húmedo.

La invención proporciona procesos para imprimir una característica de seguridad mediante un proceso de impresión offset en húmedo, en particular, un proceso de impresión offset indirecto en húmedo, que comprende las etapas de:

- a) humedecer una plancha de impresión con una solución humectante que comprende una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C3, preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1-C3, más preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1-C2 (es decir, formiato de manganeso (II) y acetato de manganeso (II));
- b) entintar la plancha de impresión con una tinta de secado oxidativo;
- c) transferir la tinta de secado oxidativo de la plancha de impresión en una máquina de impresión offset a un sustrato, a través del cilindro de transferencia ("mantilla") como se ha explicado anteriormente, para formar una característica de seguridad en el sustrato como se define en las reivindicaciones.

También se describe el uso de la solución humectante que comprende una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C3, preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1-C3, más preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1-C2 (es decir, acetato de manganeso (II) y formiato de manganeso (II)) descritas en el presente documento para producir una característica de seguridad mediante un proceso de impresión offset en húmedo, preferiblemente mediante un proceso de impresión offset indirecto en húmedo como los descritos en el presente documento.

Las soluciones humectantes descritas comprenden la una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C3, preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1-C3, más preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C2 (es decir, formiato de manganeso (II) y acetato de manganeso (II)) descritas en el presente documento, no estando clasificadas dichas sales de manganeso (II) como compuestos nocivos. La presente descripción describe una solución humectante adecuada para un proceso de impresión offset en húmedo, comprendiendo la solución humectante una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C3 y al menos un componente seleccionado de

- (a) ácidos,
- (b) otros compuestos para ajustar el pH, en donde un ácido y otro compuesto para ajustar el pH forman opcionalmente juntos un tampón,
- (c) disolventes orgánicos solubles en agua,
- (d) tensioactivos,
- (e) desensibilizantes poliméricos, y

(f) agentes quelantes.

Además, la presencia de una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C3, preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1-C3, más preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1-C2 (es decir, formiato de manganeso (II) y acetato de manganeso (II)) descritas en el presente documento en las soluciones humectantes descritas en el presente documento disminuye considerablemente el tiempo de secado de las tintas de secado oxidativo aplicadas por un proceso de impresión offset en húmedo, en comparación con las soluciones humectantes que carecen de secadores solubles en agua o dispersables en agua.

Por consiguiente, las soluciones humectantes de la presente divulgación y su uso para procesos de impresión offset en húmedo, en particular, procesos indirectos de impresión offset en húmedo, también permite reducir la cantidad de secador(es) en las tintas de secado oxidativo, conteniendo generalmente dicho(s) secador(es) secadores complejos de metales dañinos, como octoato de cobalto, en comparación con las soluciones humectantes que carecen de secadores solubles en agua o dispersables en agua.

Otra ventaja de esta solución humectante en comparación con las soluciones humectantes que contienen secadores como los descritos en el documento JP 2001341458 A, es que su preparación industrial es fácil y directa debido a la alta solubilidad de una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C3.

La presente descripción también se refiere a un concentrado de solución humectante como se describe a continuación, que puede diluirse con agua para preparar la solución humectante utilizada en el proceso de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Definiciones

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

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

Como se usa en el presente documento, el término "aproximadamente" significa que la cantidad, el valor o límite en cuestión puede ser el valor específico designado o algún otro valor próximo. En general, el término "aproximadamente" denota que un cierto valor pretende indicar un intervalo dentro de $\pm 5\%$ del valor. Por ejemplo, la frase "aproximadamente 100" denota un intervalo de 100 ± 5 , es decir, el intervalo de 95 a 105. En general, cuando se usa el término "aproximadamente", se puede esperar que se puedan obtener resultados o efectos similares de acuerdo con la invención dentro de un intervalo de $\pm 5\%$ del valor indicado. Sin embargo, una cantidad, valor o límite específico complementado con el término "aproximadamente" está destinado en el presente documento a divulgar también la propia cantidad, valor o límite como tal, es decir, sin el suplemento "aproximadamente".

El término "soluble en agua" se refiere a la solubilidad en agua a temperatura ambiente (25 °C) en la cantidad utilizada. Si, por ejemplo, se puede usar un componente en una cantidad de 0,01 a 99,9 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 99 % en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 90 % en peso, incluso más preferiblemente en una cantidad de 1 a 50 % en peso en la solución humectante usada en el proceso de la presente invención, es soluble en agua si se disuelve completamente en agua a 25 °C en este intervalo de peso.

Como se usa en el presente documento, el término "y/o" significa que todos o solo uno de los elementos de dicho grupo pueden estar presentes. Por ejemplo, "A y/o B" significará "solo A, o solo B, o ambos A y B". En el caso de "solo A", el término también cubre la posibilidad de que B esté ausente, es decir, "solo A, pero no B".

El término "que comprende" tal como se usa en el presente documento pretende ser no exclusivo y abierto. Por tanto, por ejemplo, una solución humectante que comprende un compuesto A puede incluir otros compuestos además de A. Sin embargo, el término "que comprende" también abarca, como una realización particular del mismo, los significados más restrictivos de "que consiste esencialmente en" y "que consiste en", de modo que, por ejemplo, "una solución humectante que comprende un compuesto A" también puede consistir (esencialmente) en el compuesto A.

Cuando la presente descripción se refiere a realizaciones/características "preferidas", las combinaciones de estas realizaciones/características "preferidas" también se considerarán divulgadas siempre que esta combinación de realizaciones/características "preferidas" sea técnicamente significativa.

La expresión "característica de seguridad" se utiliza para denotar una imagen, patrón o elemento gráfico que se puede utilizar para fines de autenticación.

La expresión "documento de seguridad" se refiere a un documento que generalmente está protegido contra la falsificación o el fraude por al menos una característica de seguridad. Ejemplos de documentos de seguridad incluyen, entre otros, documentos de valor y bienes comerciales de valor.

5 Las descripciones anteriores de realizaciones específicas de la presente invención se presentan con fines ilustrativos y descriptivos. No pretenden ser exhaustivos ni limitar la presente invención a las formas precisas descritas, y obviamente son posibles muchas modificaciones y variaciones a la luz de las enseñanzas anteriores. Las realizaciones ejemplares se eligieron y describieron para explicar mejor los principios de la presente invención y su aplicación práctica, para permitir así que otros expertos en la materia utilicen mejor la presente invención y diversas realizaciones con diversas modificaciones que sean adecuadas para el uso particular contemplado.

15 La presente invención proporciona un proceso para producir (imprimir) una característica de seguridad en un sustrato mediante un proceso de impresión offset en húmedo. La impresión offset en húmedo se realiza normalmente alimentando tanto una solución humectante (también denominada "solución de mojado") como una tinta oleófila en la superficie de la plancha de impresión para permitir que las áreas con imagen reciban preferiblemente la tinta y las áreas sin imagen preferiblemente la solución humectante y luego transferir la tinta depositada en las áreas con imagen a un sustrato.

20 En un proceso de impresión offset en húmedo convencional, la plancha de impresión se humedece con una solución humectante, lo que aumenta la diferencia en la energía superficial entre las áreas con y sin imagen de la plancha de impresión, mejorando así la repelencia de tinta del área sin imagen y la receptividad de tinta de la imagen. En tal proceso, el agua forma una película en las áreas hidrófilas (es decir, las áreas sin imagen) de la plancha de impresión, pero se contrae en pequeñas gotas en las áreas repelentes del agua (es decir, las áreas con imagen).
25 Cuando se pasa un rodillo entintado sobre la plancha de impresión humedecida, es incapaz de entintar las áreas cubiertas por la película de agua, pero empuja las gotitas en las áreas repelentes del agua y estas se entintan. En otras palabras, las soluciones humectantes se utilizan para separar las áreas con imagen y sin imagen para evitar la transferencia de tinta a las áreas sin imagen de la plancha de impresión.

30 Fundamentalmente, existen dos procesos para llevar la solución humectante a la plancha de impresión. En el denominado proceso "directo", la solución humectante es transportada por una serie de rodillos que se encargan de proporcionar una película uniforme, dosificada con precisión, al rodillo de mojado, que está en contacto directo con la plancha de impresión. En este caso, se crea una película de solución humectante en la superficie del área sin imagen y se contrae en pequeñas gotas en la superficie del área con imagen. Por separado, la tinta es transportada por una serie de rodillos a un rodillo de entintado que está en contacto directo con la plancha de impresión previamente humedecida. La película de solución humectante en el área con imagen se emulsiona así en la tinta, mientras que la tinta es repelida por el área sin imagen. Después, la emulsión de tinta se transfiere a través del cilindro de mantilla al artículo o al sustrato de impresión para generar una imagen. En el proceso "indirecto" (también denominado en la técnica como proceso de Dahlgren), la solución humectante es traída por uno o más ("una serie")
35 de rodillos al rodillo de entintado. Por tanto, la emulsión de la solución humectante en la tinta se crea antes de entrar en contacto con la plancha de impresión y, por lo tanto, se mejora su calidad. La emulsión se transfiere entonces a la plancha de impresión. Las etapas restantes son idénticas al proceso directo. En el sistema de Dahlgren, la plancha de impresión se pone en contacto solo mediante rodillos entintados, es decir, la solución humectante debe transportarse desde los rodillos de la unidad de mojado por medio de uno o más rodillos entintados, normalmente uno de los rodillos formadores, a la plancha de impresión. Este tipo de sistema requiere la asistencia de un aditivo para el transporte de agua, como un glicol soluble en agua, como se describe en el documento US 3.625.715 o un alcohol volátil tal como se describe en el documento US 3.168.037. La presente invención hace uso preferiblemente del proceso de humectación (mojado) "indirecto", es decir, la plancha de impresión se humedece indirectamente.

50 Para ambos procesos, la **solución humectante** debe cumplir varias tareas, incluyendo humectar el área sin imagen rápidamente, uniformemente y sin exceso; producir rápidamente una emulsión homogénea con la tinta oleosa; proteger la plancha de impresión contra la corrosión y el desgaste y mantener una temperatura baja y constante en el tren de entintado, habitualmente entre 5 y 15 °C.

55 La solución humectante utilizada en el proceso de la presente invención es una composición acuosa que comprende una o más sales de manganeso (II) solubles en agua, respetuosas con la salud y el medio ambiente, de un ácido carboxílico C1-C3, preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1-C3 (es decir, formiato de manganeso (II), acetato de manganeso (II) y butanoato de manganeso (II)), más preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1-C2 (es decir, formiato de manganeso (II) y acetato de manganeso (II)). El ácido mono- o dicarboxílico puede estar sustituido, especialmente con sustituyentes que aumentan la solubilidad en agua tales como sustituyentes hidroxilo.

65 Preferiblemente, dichas una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C3, están presentes en una cantidad de aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 5 % en peso para evitar la precipitación de dichas sales, preferiblemente de aproximadamente 0,05 % en peso a aproximadamente 2 % en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 1 % en peso, estando basados los

porcentajes en peso en el peso total de la solución humectante.

Aparte de una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C3 descritas en el presente documento, preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1-C3 (es decir, formiato de manganeso (II), acetato de manganeso (II) y propionato de manganeso (II)), más preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1 o C2 (es decir, formiato de manganeso (II) o acetato de manganeso (II)) y agua, la solución humectante utilizada en el proceso de la presente invención puede incluir uno o más de los siguientes componentes:

- 10 (a) ácidos, tales como ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo,
- (b) otros compuestos para ajustar el pH (que resultan preferiblemente en un sistema de tampón),
- (c) disolventes orgánicos solubles en agua,
- (d) tensioactivos,
- 15 (e) desensibilizantes poliméricos,
- (f) agentes quelantes,
- (g) uno o más aditivos adicionales comúnmente utilizados en soluciones humectantes que pueden seleccionarse, por ejemplo, entre agentes antiespumantes, tales como fluidos a base de silicona o emulsiones (en particular, polidimetilsiloxanos), inhibidores de corrosión, tales como sales de cinc orgánicas, polifosfatos anorgánicos solubles en agua (que también pueden actuar como agente quelante (f)), sales de cobre solubles en agua, sales de molibdeno solubles en agua, compuestos de boro solubles en agua, tales como ácido bórico y sales de ácido bórico, y cualquiera de los inhibidores de corrosión adicionales descritos en las páginas 4 y 5 del documento WO 98/51512; agentes antimicrobianos o biocidas (conservantes) tales como fungicidas, germicidas, antibióticos, antibacterianos, antivíricos, agentes antifúngicos, y combinaciones de los mismos; aditivos que no se acumulan o lubricantes, agentes de control de la emulsión (distintos del componente d), componentes potenciadores de la viscosidad (distintos del componente e); tintes y adherentes.

Además, la presente descripción describe una solución humectante adecuada para un proceso de impresión offset en húmedo, comprendiendo la solución humectante una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C3 y al menos un componente seleccionado de

- 30 (a) uno o más ácidos,
- (b) uno o más compuestos para ajustar el pH, en donde un ácido y otro compuesto para ajustar el pH forman opcionalmente juntos un tampón,
- (c) uno o más disolventes orgánicos solubles en agua,
- 35 (d) uno o más tensioactivos,
- (e) uno o más desensibilizantes poliméricos, y
- (f) uno o más agentes quelantes.

En una realización, la solución humectante según la descripción tiene un pH de 4 a 6, en donde este pH se ajusta preferiblemente mediante un tampón, preferiblemente un tampón de ácido cítrico/citrato.

En una realización adicional, la solución humectante de la divulgación comprende un desensibilizante polimérico, preferiblemente un sensibilizante polimérico formador de película, más preferiblemente una goma tal como goma arábica.

En una realización adicional, la solución humectante comprende una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C3 en una cantidad del 0,001 al 5 % en peso, preferiblemente del 0,05 % en peso al 2 % en peso, y comprende además:

- 50 (a) uno o más ácidos,
- (b) opcionalmente uno o más compuestos para ajustar el pH, en donde un ácido y otro compuesto para ajustar el pH forman opcionalmente juntos un tampón, en donde la cantidad total de ácidos y otros compuestos para ajustar el pH, si están presentes, es del 0,1 al 3 % en peso, preferiblemente del 0,2 al 1,5 % en peso,
- (c) al menos 0,5 % en peso, preferiblemente 3-20 % en peso de uno o más disolventes orgánicos solubles en agua,
- 55 (d) del 0,0001 al 1 % en peso de uno o más tensioactivos,
- (e) del 0,01 al 1 % en peso de uno o más desensibilizantes poliméricos, y
- (f) opcionalmente del 0,001 al 0,5 % en peso de uno o más agentes quelantes, y

opcionalmente hasta el 1 % en peso de uno o más aditivos adicionales seleccionados de agentes antiespumantes no basados en tensioactivos, inhibidores de corrosión, conservantes, aditivos que no se acumulan o lubricantes, agentes de control de emulsión, componentes potenciadores de la viscosidad, tintes y adherentes, siendo el resto preferiblemente agua, en donde todas las cantidades dadas en % en peso se basan en el peso total de la solución humectante.

El papel del uno o más **ácidos** descritos en el presente documento es para mantener la hidrofilia de la plancha de

impresión, que normalmente está hecha de aluminio, que lleva una capa delgada de óxido de aluminio Al_2O_3 . Los ejemplos preferidos de ácidos incluyen, sin limitación, ácido fosfórico y ácidos mono- o policarboxílicos o ácidos mono- o polihidroxicarboxílicos tales como ácido cítrico, ácido láctico y ácido succínico, así como sus mezclas.

- 5 Las soluciones humectantes adecuadas para la presente invención tienen preferiblemente un pH entre aproximadamente 4,0 y aproximadamente 6,0, preferiblemente entre aproximadamente 4,5 y aproximadamente 5,5. Para mantener el pH requerido y evitar la variación del pH debido a diferentes causas, por ejemplo, la dilución con agua y/o el contacto con el sustrato de papel de impresión alcalino, la solución humectante puede comprender uno o más **compuestos para ajustar el pH** que, si se desea, pueden proporcionar la capacidad **tampón** necesaria
- 10 conjunta de los ácidos antes mencionados. Un pH inferior a aproximadamente 4,0 puede afectar adversamente a la eficiencia de otros componentes presentes en la solución humectante, tales como el desensibilizante polimérico (por ejemplo, goma arábiga), así como aumentar el tiempo de secado de las tintas de secado oxidativo. Asimismo, un valor de pH inferior a aproximadamente 4 aumenta el riesgo de corrosión de los elementos metálicos del tren de entintado. Un valor de pH superior a aproximadamente pH 6,0 afecta a la eficiencia del ácido usado para mantener
- 15 la hidrofilia de la plancha de impresión de aluminio, porque el ácido usado (por ejemplo, ácido fosfórico) ya no puede reaccionar con los grupos hidroxilo presentes en la superficie del aluminio. El uno o más compuestos para ajustar el pH pueden seleccionarse de la sal correspondiente de ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos tales como los descritos anteriormente, y una mezcla de los mismos, siempre que el pK_a de dichos ácidos inorgánicos o ácidos orgánicos esté suficientemente cerca del intervalo de pH deseado. Dado que uno o más ácidos ya pueden estar presentes en
- 20 la solución humectante como se describe en el presente documento, la capacidad tampón deseada se puede obtener añadiendo la cantidad de la sal ácida correspondiente, tal como, por ejemplo, carbonato sódico, NaH_2PO_4 , fosfato disódico, Na_2HPO_4 , citrato sódico, lactato sódico, succinato sódico, o una mezcla de los mismos, que se requiere para ajustar el pH al valor preferido de 4,0 a 6,0. En una realización preferida, la solución humectante utilizada en el proceso de la presente invención contiene un sistema tampón que contiene un ácido mono- o
- 25 policarboxílico o ácido mono- o polihidroxicarboxílico y la sal correspondiente, como un tampón de ácido cítrico/citrato, o un tampón a base de fosfato.

- Las soluciones humectantes descritas en el presente documento pueden comprender uno o más **disolventes orgánicos** solubles en agua que se seleccionan preferiblemente de alcoholes monohídricos solubles en agua
- 30 (preferiblemente etanol y/o alcohol isopropílico), alcoholes polihídricos solubles en agua, por ejemplo, glicoles, poliglicoles y glicerol, éteres solubles en agua, glicoléteres solubles en agua, ésteres solubles en agua y glicolésteres solubles en agua. La función del uno o más disolventes orgánicos solubles en agua descritos en el presente documento es reducir la tensión superficial de la solución humectante y humedecer rápida y eficientemente el área de no impresión de la plancha de impresión. Los disolventes orgánicos polihídricos también pueden servir
- 35 como humectantes como se explica a continuación. Habitualmente, el alcohol isopropílico se usa como un disolvente orgánico soluble en agua para un proceso indirecto (Dahlgren). Dado que la presión de vapor del alcohol isopropílico es bastante baja (33,1 mm Hg a 25 °C), se evapora durante el uso, contribuyendo así a mantener una baja temperatura en el tren de entintado, normalmente entre 5 y 15 °C, y sin dejar residuos. Debido a la creciente preocupación por la salud y el medio ambiente relacionada con el alcohol isopropílico, que se clasifica como un
- 40 compuesto orgánico volátil (COV) y un compuesto irritante, se han desarrollado y propuesto sustitutos para reemplazarlo. Ejemplos típicos de esos sustitutos incluyen, sin limitación, alcoholes menos volátiles o no volátiles, tales como alcoholes polihídricos, por ejemplo, glicoles, poliglicoles, o glicerol, éteres, glicoléteres, ésteres y glicolésteres, tales como, por ejemplo, los descritos en el documento US 6.436.176. Glicoles, glicerol, sorbitol, hexitol o poliglicoles también tienen un efecto humectante como se describe en el documento US 4.798.627.
- 45 Preferiblemente, el uno o más disolventes orgánicos solubles en agua descritos en el presente documento están presentes en una cantidad de al menos el 0,5 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 20 % en peso, por ejemplo, de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 5 % en peso (por ejemplo, si no hay alcohol monohídrico volátil) o de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15 % en peso (por ejemplo, si está presente un alcohol monohídrico volátil como el alcohol isopropílico), cada uno basado en el peso
- 50 total de la solución humectante.

- La solución humectante utilizada en el proceso de la presente invención puede comprender uno o más **tensioactivos solubles en agua**. Los uno o más tensioactivos tienen una función similar a la de uno o más disolventes orgánicos solubles en agua, es decir, reducir la tensión superficial de la solución humectante para
- 55 acelerar la humectación del área de no impresión de la plancha de impresión con dicha solución humectante y ayudar a formar la emulsión de tinta. Adicionalmente, la presencia de uno o más tensioactivos permite disminuir la cantidad de alcohol isopropílico o disolventes orgánicos alternativos solubles en agua. El uno o más tensioactivos pueden ser tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos o mezclas de los mismos, tal como los descritos, por ejemplo, en el documento EP 2 098 377 A2. Preferiblemente, el uno o más tensioactivos descritos en el presente
- 60 documento están presentes en una cantidad que no exceda de aproximadamente el 1 % en peso, para evitar la formación de espuma, preferiblemente de aproximadamente el 0,001 a aproximadamente el 0,5 % en peso, estando basados los porcentajes en peso en el peso total de la solución humectante.

- Las soluciones humectantes descritas en el presente documento pueden comprender uno o más **desensibilizantes** poliméricos que tienen preferiblemente propiedades de formación de película. La función del uno o más desensibilizantes es proteger el área de no impresión de la plancha de impresión y mantener su hidrofilia. El uno o
- 65

más desensibilizantes pueden seleccionarse a partir de productos naturales a base de carbohidratos tales como gomas, en particular la goma arábica. Como alternativa, se pueden usar compuestos macromoleculares sintéticos hidroxilados o derivados sintéticos de celulosa o almidón como uno o más desensibilizantes, tales como los descritos, por ejemplo, en el documento EP 2 098 377 A2. Preferiblemente, el uno o más desensibilizantes descritos en el presente documento están presentes en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 5 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 1,5 % en peso basado en el peso total de la solución humectante.

Las soluciones humectantes descritas en el presente documento pueden comprender uno o más **agentes quelantes**. El papel de uno o más agentes quelantes es coordinar o complejar un exceso potencial de cationes, especialmente cuando se utiliza agua del grifo "dura". Por ejemplo, los cationes de calcio y magnesio presentes en dicha agua dura pueden reaccionar con los grupos de ácidos grasos presentes en la tinta de secado oxidativo descrita en el presente documento e inducir la precipitación, o el carbonato de calcio puede precipitar en la máquina de impresión. Los agentes quelantes adecuados para coordinar los cationes son conocidos en la técnica e incluyen, sin limitación, ácidos etilendiaminotetraacéticos y sales de potasio y sales de sodio de los mismos, ácidos dietilentriaminopentaacéticos y sales potásicas y sales sódicas de los mismos, ácidos trietilentetraminahexaacéticos y sales de potasio y sales de sodio de los mismos, ácidos hidroxietilendiaminotriacéticos y sales de potasio y sales de sodio de los mismos, ácidos nitrilotriacéticos y sales de sodio de los mismos, ácidos fosfónicos orgánicos tales como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y sales de potasio y sales de sodio de los mismos, ácidos metilfosfónicos y sales de potasio y sales de sodio de los mismos, y ácidos fosfonoalcanotricarboxílicos, tal como se describe en el documento EP 2 098 377 A2. Preferiblemente, el uno o más agentes quelantes descritos en el presente documento están presentes en una cantidad de aproximadamente el 0,001 % en peso a aproximadamente el 0,5 % en peso, basado en el peso total de la solución humectante.

La solución humectante descrita en el presente documento puede prepararse mezclando suavemente agua, las sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1-C3 descritas en el presente documento y, si están presentes, uno o más de los componentes (a) a (g) descritos anteriormente, para obtener una solución homogénea y clara.

Las soluciones humectantes adecuadas para la presente invención tienen preferiblemente una conductividad no superior a 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, preferiblemente la conductividad es superior a 500 y no superior a 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, con el fin de evitar problemas de impresión, como por ejemplo la formación de espuma o la eliminación.

La presente descripción también describe un **concentrado de solución humectante** que comprende una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C3, opcionalmente agua y además al menos un componente seleccionado de

- (a) uno o más ácidos,
- (b) uno o más compuestos para ajustar el pH, en donde un ácido y otro compuesto para ajustar el pH forman opcionalmente juntos un tampón,
- (c) uno o más disolventes orgánicos solubles en agua,
- (d) uno o más tensioactivos,
- (e) uno o más desensibilizantes poliméricos, y
- (f) uno o más agentes quelantes, y
- (g) uno o más aditivos adicionales seleccionados de agentes antiespumantes no basados en tensioactivos, inhibidores de corrosión, conservantes, aditivos que no se acumulan o lubricantes, agentes de control de emulsión, componentes potenciadores de la viscosidad, tintes y adherentes, en donde la cantidad de componentes no acuosos es al menos 25 % en peso, preferiblemente al menos 35 % en peso, más preferiblemente al 50 % en peso del peso total del concentrado. Este concentrado se puede diluir con agua para obtener la solución humectante descrita en el presente documento.

Por consiguiente, en el concentrado de solución humectante, las relaciones en peso de los componentes son tales que, después de la dilución con agua, se puede obtener una solución humectante tal como se describe y reivindica en el presente documento.

Los procesos de impresión offset utilizan **tintas de secado oxidativo** (es decir, tintas que se secan por oxidación en presencia de oxígeno, en particular en presencia del oxígeno de la atmósfera). Durante el proceso de secado, el oxígeno se combina con uno o más componentes del vehículo de tinta, convirtiendo la tinta a un estado semisólido o sólido. El proceso de secado puede acelerarse mediante el uso de uno o más catalizadores o secadores, tales como sales metálicas y/o mediante la aplicación de un tratamiento térmico. Durante la impresión convencional de tintas de secado oxidativo, el proceso de secado transcurre de unas pocas horas a unos pocos días.

Los ejemplos preferidos de secadores incluyen, sin limitación, sales inorgánicas u orgánicas de metal(es), jabones metálicos de ácidos orgánicos, complejos metálicos y sales de complejos metálicos. Los secadores conocidos comprenden metales tales como, por ejemplo, cobalto, cobre, manganeso, cerio, circonio, bario, estroncio, litio, bismuto, calcio, vanadio, cinc, hierro y sus mezclas. En particular, las sales de cobalto son ampliamente utilizadas

como secadores de tintas y revestimientos debido a su alta eficiencia oxidativa y su robustez, es decir, su eficiencia permanece altamente independiente de las composiciones de revestimiento. Cuando están presentes, los uno o más secadores están presentes preferiblemente en una cantidad de aproximadamente el 0,001 a aproximadamente el 10 % en peso, basado en el peso total de la tinta de secado oxidativo.

5 Habitualmente, las tintas de secado oxidativo adecuadas para los procesos de impresión offset en húmedo tienen una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 12 Pa s a 40 °C y 1000 s⁻¹; Las viscosidades se miden en un Haake Roto-Visco RV1 con una placa cónica 1.

10 Las tintas de secado oxidativo comprenden preferiblemente al menos un barniz de secado oxidativo. Los barnices de secado oxidativo son habitualmente polímeros que comprenden residuos de ácidos grasos insaturados, residuos de ácidos grasos saturados o mezclas de los mismos, como se conoce generalmente en la técnica. Los compuestos de ácidos grasos saturados e insaturados pueden obtenerse de fuentes naturales y/o artificiales. Preferiblemente, los barnices de secado oxidativo descritos en el presente documento comprenden residuos de ácidos grasos insaturados para asegurar las propiedades de secado al aire. Los ácidos grasos adecuados son ácidos carboxílicos C2-C24 conjugados o no conjugados etilénicamente insaturados, como miristoleico, palmitoleico, araquidónico, erúxico, gadoleico, clupanadónico, oleico, ricinoleico, linoleico, linolénico, licánico, ácido nisínico y ácidos elastéricos o mezclas de los mismos. Estos ácidos grasos se usan habitualmente en forma de mezclas de ácidos grasos derivados de aceites naturales o sintéticos. Los barnices de secado oxidativo particularmente preferidos son resinas que comprenden grupos ácidos insaturados, aún más preferidas son las resinas que comprenden grupos ácido carboxílico insaturados. Sin embargo, las resinas también pueden comprender residuos de ácidos grasos saturados. Preferiblemente, los barnices de secado oxidativo descritos en el presente documento comprenden grupos ácidos, es decir, los barnices de secado oxidativo se seleccionan entre resinas modificadas con ácido. Los barnices de secado oxidativo descritos en el presente documento pueden seleccionarse del grupo que consiste en resinas alquídicas, polímeros de vinilo, resinas de poliuretano, resinas hiperramificadas, resinas maleicas modificadas con colofonia, resinas fenólicas modificadas con colofonia, ésteres de colofonia, éster de colofonia modificada con resina de petróleo, resina alquídica modificada con resina de petróleo, resina de colofonia/fenol modificada con resina alquídica, éster de colofonia modificada con resina alquídica, resina de colofonia/fenol modificada con acrílico, éster de colofonia modificada con acrílico, resina de colofonia/fenol modificada con uretano, éster de colofonia modificada con uretano, resina alquídica modificada con uretano, resina de colofonia/fenol modificada con epoxi, resina alquídica modificada con epoxi, resinas terpénicas, resinas nitrocelulósicas, poliolefinas, poliamidas, resinas acrílicas y combinaciones o mezclas de las mismas. Los polímeros y las resinas se usan indistintamente en el presente documento.

35 Las tintas de secado oxidativo descritas en el presente documento pueden comprender además uno o más antioxidantes, tales como los conocidos por los expertos en la materia. Los antioxidantes adecuados incluyen, sin limitación, alquifenoles, fenoles de alquilo con impedimentos, alquiltiometilfenoles, eugenol, aminas secundarias, tioéter, fosfitos, fosfonito, ditiocarbamatos, galatos, malonatos, propionatos, acetatos y otros ésteres, carboxamida, hidroquinona, ácido ascórbico, triazinas, compuestos de bencilo, así como tocoferoles y terpenos análogos. Tales antioxidantes están disponibles en el mercado, por ejemplo, de las fuentes descritas en el documento WO 02/100 960. Se puede encontrar información general adicional sobre los antioxidantes en Taschenbuch der Kunststoff-Additive (R. Gächter y H. Muller, Carl Hanser Verlag München Wien, 2. Ausg. 1983, ISBN 3-446-13689-4) o Manual de Aditivos Plásticos (H. Zweifel, 5ª Ed. 2001, Hanser Publishers Munich, ISB 3-446-21654-5). Los alquifenoles con impedimentos son fenoles que tienen al menos uno o dos grupos alquilo en orto con respecto al hidroxilo fenólico. Uno, o preferiblemente ambos grupos alquilo en orto con respecto al hidroxilo fenólico son preferiblemente alquilo secundario o terciario, más preferiblemente alquilo terciario, especialmente *terc*-butilo, *terc*-amilo o 1,1,3,3-tetrametilbutilo. Los antioxidantes preferidos son alquifenoles con impedimentos y, especialmente, 2-*terc*-butilhidroquinona, 2,5-di-*terc*-butilhidroquinona, 2-*terc*-butil-p-cresol y 2,6-di-*terc*-butil-p-cresol. Cuando están presentes, el uno o más antioxidantes están presentes en una cantidad de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 3 % en peso, estando basados los porcentajes en peso en el peso total de la tinta de secado oxidativo.

Las tintas de secado oxidativo descritas en el presente documento pueden comprender además uno o más agentes colorantes tales como uno o más tintes, uno o más pigmentos inorgánicos, uno o más pigmentos orgánicos o mezclas de los mismos.

55 Las tintas de secado oxidativo descritas en el presente documento pueden comprender además una o más cargas o diluyentes seleccionados preferiblemente del grupo que consiste en fibras de carbono, talcos, mica (moscovita), wollastonita, arcillas calcinadas, arcilla de China, caolines, carbonatos (por ejemplo, carbonato de calcio, carbonato de sodio y aluminio), 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, grafito, anatasas, rutilo, bentonitas, vermiculita, blancos de cinc, sulfuros de cinc, harinas de madera, harinas de cuarzo, fibras naturales, fibras sintéticas y combinaciones de las mismas. Cuando están presentes, las una o más cargas o diluyentes están presentes preferiblemente en una cantidad de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 40 % en peso, estando basados los porcentajes en peso en el peso total de la tinta de secado oxidativo.

5 Las tintas de secado oxidativo descritas en el presente documento pueden comprender además una o más ceras seleccionadas preferiblemente del grupo que consiste en ceras sintéticas, ceras de petróleo y ceras naturales. Preferiblemente, la una o más ceras se seleccionan del grupo que consiste en ceras microcristalinas, ceras de parafina, ceras de polietileno, ceras de fluorocarbono, ceras de politetrafluoroetileno, ceras de Fischer-Tropsch, fluidos de silicona, cera de abejas, cera de candelilla, cera montana, ceras de carnauba y sus mezclas. Cuando están presentes, la una o más ceras están presentes preferiblemente en una cantidad de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 15 % en peso, estando basados los porcentajes en peso en el peso total de la tinta de secado oxidativo.

10 Las tintas de secado oxidativo descritas en el presente documento pueden comprender además uno o más materiales legibles por máquina seleccionados del grupo que consiste en materiales magnéticos, materiales luminiscentes, materiales eléctricamente conductores, materiales absorbentes de infrarrojos y combinaciones o mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento, el término "material legible por máquina" se refiere a un material que exhibe al menos una propiedad distintiva que es detectable por un dispositivo o una máquina, y que puede estar comprendido en una capa para conferir una manera de autenticar dicha capa o artículo que comprende dicha capa mediante el uso de equipos particulares para su autenticación. Los materiales magnéticos están presentes preferiblemente en una cantidad de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 70 % en peso, los compuestos luminiscentes están presentes preferiblemente en una cantidad de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 60 % en peso y los compuestos absorbentes de infrarrojos están presentes preferiblemente en una cantidad de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 60 % en peso, estando basados los porcentajes en peso en el peso total de la tinta de secado oxidativo.

25 Como conocen los expertos en la materia, las tintas de secado oxidativo descritas en el presente documento pueden comprender además uno o más disolventes y/o diluyentes.

30 Las tintas de secado oxidativo descritas en el presente documento pueden comprender además aditivos que incluyen, pero sin limitación, uno o más de los siguientes componentes, así como combinaciones de estos: agentes anti-sedimentación, agentes antiespumantes, tensioactivos y otros auxiliares de procesamiento conocidos en el campo de las tintas. Los aditivos descritos en el presente documento pueden estar presentes en las composiciones de tinta de secado oxidativo descritas en el presente documento en cantidades y en formas conocidas en la técnica, incluyendo en la forma de los llamados nanomateriales, donde al menos una de las dimensiones de las partículas está en el intervalo de 1 a 1000 nm.

35 Las tintas de secado oxidativo particularmente preferidas adecuadas para el proceso de impresión descrito en el presente documento comprenden los siguientes componentes en las siguientes cantidades:

Ingredientes	% en peso*
el al menos un barniz de secado oxidativo descrito en el presente documento	de 10 a 90, preferiblemente de 25 a 90
el uno o más secadores descritos en el presente documento	de 0,001 a 10, preferiblemente de 0,1 a 5,
los uno o más antioxidantes descritos en el presente documento	de 0,05 a 3, preferiblemente de 0,1 a 1,
la o más ceras descritas en el presente documento	de 0,5 a 5, preferiblemente de 1 a 4,
el uno o más agentes colorantes descritos en el presente documento	de 0 a 45, preferiblemente de 0,1 a 40,
la una o más cargas y/o diluyentes descritos en el presente documento	de 0 a 30, preferiblemente de 1 a 20,
*las cantidades indicadas en % en peso se basan en el peso total de la tinta de secado oxidativo, siendo la suma 100 % en peso.	

40 Las tintas de secado oxidativo descritas en el presente documento se preparan habitualmente mediante un método que comprende una etapa de dispersión, mezclando y/o moliendo todos los ingredientes descritos en el presente documento, el uno o más antioxidantes descritos en el presente documento, la una o más ceras descritas en el presente documento, el uno o más agentes colorantes descritos en el presente documento, según sea el caso, la una o más o una o más cargas y/o diluyentes descritos en el presente documento cuando están presentes y el uno o más aditivos cuando están presentes en presencia de al menos un barniz de secado oxidativo descrito en el presente documento, obteniéndose así composiciones pastosas. Los uno o más secadores descritos en el presente documento pueden añadirse a la tinta durante la etapa de dispersión o mezcla de todos los demás ingredientes o pueden añadirse en una etapa posterior.

50 Como se describe en el presente documento, el proceso descrito en el presente documento comprende una etapa de entintado, en donde la tinta de secado oxidativo descrita en el presente documento entinta la plancha de impresión de la máquina de impresión offset y comprende una etapa para transferir la tinta de secado oxidativo desde la plancha de impresión a un sustrato a través del cilindro de transferencia ("mantilla") como se ha explicado anteriormente, a fin de formar una característica de seguridad. ,

Ejemplos típicos de **sustrato** incluyen, sin limitación, sustratos basados en fibras, preferiblemente sustratos basados en fibras celulósicas tales como papel, materiales que contienen papel, sustratos basados en polímeros, materiales compuestos (por ejemplo, sustratos obtenidos por la laminación de capas de papel y películas de polímero), metales o materiales metalizados, vidrios, cerámicos y combinaciones de los mismos. Ejemplos típicos de sustratos basados en polímeros son sustratos hechos de homo- y copolímeros basados en etileno o propileno, tales como polipropileno (PP) y polietileno (PE), policarbonato (PC), cloruro de polivinilo (PVC) y polietilentereftalato (PET). Los ejemplos típicos de materiales compuestos incluyen, sin limitación, estructuras de múltiples capas (por ejemplo, laminados) de al menos una capa de papel y al menos una película de polímero, incluyendo polímeros tales como los descritos anteriormente, así como sustratos similares al papel basados en mezclas de fibras celulósicas y fibras poliméricas sintéticas. En una realización preferida, las características de seguridad se imprimen en un sustrato seleccionado entre papeles offset y papeles fiduciarios. El papel offset se fabrica a partir de celulosa de pasta de madera con propiedades que lo hacen adecuado para la impresión offset, incluida la estabilidad dimensional, resistencia al rizado, alta resistencia superficial, una superficie libre de partículas extrañas y un alto nivel de resistencia a la penetración de la humedad. Habitualmente el gramaje del papel offset es de 30 g/m² a 250 g/m², preferiblemente de 50 g/m² a 150 g/m².

El papel fiduciario (también denominado en la técnica papel de seguridad) se fabrica sin lignina, celulosa de pasta de algodón. En comparación con los papeles offset, las propiedades adicionales de los papeles fiduciarios incluyen una resistencia mecánica mejorada (especialmente la resistencia al rasgado y al desgaste), resistencia al ensuciamiento y tratamiento contra la degradación por microorganismos (bacterias, virus y hongos). La resistencia mecánica de los papeles fiduciarios puede mejorarse mediante la introducción en la pasta de papel (basada en algodón) de fibras sintéticas, y el rendimiento anti-ensuciamiento puede mejorarse recubriendo o imprimiendo una capa polimérica anti-ensuciamiento antes de imprimir o aplicar las características de seguridad del billete. Normalmente, el tratamiento con biocidas se combina con el tratamiento anti-ensuciamiento. Habitualmente, el papel fiduciario tiene un gramaje de 50 a 150 g/m², preferiblemente de 80 a 120 g/m².

Asimismo, el uso de papel fiduciario en lugar de papel offset agrega un elemento adicional de protección contra la falsificación, ya que el papel fiduciario se fabrica en máquinas especiales para la fabricación de papel que solo están disponibles para los fabricantes de papel de seguridad, y dado que la cadena de suministro está protegida para evitar que el papel fiduciario se desvíe a falsificadores.

El proceso descrito en el presente documento es particularmente adecuado para producir una característica de seguridad en un sustrato que es adecuado como sustrato para un documento de seguridad. De acuerdo con una realización preferente, la función de seguridad se utiliza como impresión de fondo en el sustrato a imprimir. Esto significa que, además de la función de seguridad impresa por el proceso descrito en el presente documento, es decir, la imagen, patrón o elemento gráfico que sirve para fines de autenticación, las funciones de seguridad adicionales o las funciones que no son de seguridad se imprimen o aplican en una o más pasadas adicionales de impresión o aplicación, y la función de seguridad se imprime mediante el proceso descrito en el presente documento y las funciones de seguridad adicionales o no relacionadas con la seguridad se superponen.

El término "documento de seguridad" se refiere a un documento que tiene un valor tal que lo hace potencialmente susceptible de intentos de falsificación o reproducción ilegal y que generalmente está protegido contra la falsificación o el fraude por una o más características de seguridad. Ejemplos de documentos de seguridad incluyen, entre otros, documentos de valor y bienes comerciales de valor. Ejemplos típicos de documentos de valor incluyen, por ejemplo, sin limitación, billetes de banco, escrituras, entradas, cheques, vales, sellos fiscales y etiquetas fiscales, y acuerdos, documentos de identidad tales como pasaportes, tarjetas de identidad, visados, tarjetas bancarias, tarjetas de crédito, tarjetas de transacciones, documentos de acceso, insignias de seguridad, entradas de acceso, y billetes o títulos de transporte.

La expresión "bien de valor comercial" se refiere al material de embalaje, en particular para productos farmacéuticos, cosméticos, electrónicos o de la industria alimentaria, que puede comprender una o más características de seguridad para garantizar que el contenido del envase es genuino, como por ejemplo fármacos genuinos. Ejemplos de estos materiales de embalaje incluyen, entre otros, etiquetas tales como etiquetas de marcas de autenticación, bandas fiscales, etiquetas y sellos que evidencian la manipulación. El documento de seguridad descrito en el presente documento puede comprender además una o más capas o revestimientos adicionales debajo o encima de la característica de seguridad descrita en el presente documento. Si la adhesión entre el sustrato y la característica de seguridad en el presente documento descrita es insuficiente, por ejemplo, debido al material del sustrato, una irregularidad de la superficie o una falta de homogeneidad de la superficie, una capa adicional, se pueden aplicar un revestimiento o una imprimación entre el sustrato y la característica de seguridad como conocen los expertos en la materia.

Con el objetivo de aumentar aún más el nivel de seguridad y la resistencia contra la falsificación y la reproducción ilegal de documentos de seguridad, el sustrato puede contener marcas de agua, hilos de seguridad, fibras, planchetas, compuestos luminiscentes, ventanas, hojas, calcomanías, revestimientos y combinaciones de los mismos.

El sustrato descrito en el presente documento, sobre la cual se aplica la tinta de secado oxidativo en el presente documento descrita, puede consistir en una parte intrínseca de un documento de seguridad, o alternativamente, la tinta de secado oxidativo descrita en el presente documento se aplica sobre un sustrato auxiliar tal como, por ejemplo, un hilo de seguridad, banda de seguridad, una lámina, una calcomanía o una etiqueta y, en consecuencia, se transfiere a un documento de seguridad en una etapa separada.

En el presente documento también se describen los usos de una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C3, preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1-C3, más preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1-C2 (es decir, acetato de manganeso (II) y formiato de manganeso (II)) como aditivo en la solución humectante descrita en el presente documento para un proceso de impresión offset en húmedo.

También se describen en el presente documento los usos de las soluciones humectantes que comprenden una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C3, preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1-C3, más preferiblemente sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C1-C2 (es decir, acetato de manganeso (II) y formiato de manganeso (II)) para producir una característica de seguridad mediante un proceso de impresión offset en húmedo, como las descritas en el presente documento.

EJEMPLO

La presente invención se describe ahora con más detalle con referencia a ejemplos no limitantes. Los siguientes ejemplos proporcionan más detalles para la preparación y el uso de las soluciones humectantes utilizadas en el proceso de la invención y los datos comparativos.

Tabla 1 - Composición de tinta offset de secado oxidativo

Ingredientes	Composición (% en peso)
Barniz I Resina alquídica (Uralac AD 85, de DSM)	32
Barniz II (40 partes de resinas fenólicas/alquilfenólicas cocinadas en 40 partes de aceite de tung y disueltas en 20 de aceite mineral (PKWF 6/9 af, de Haltermann))	36
Pigmentos Pigmento Rojo CI 146 Pigmento Rojo CI 185 Pigmento Amarillo CI 13 Pigmento Azul CI 15:3	11 5 5 2,2
Cera (cera PE) (Lawter)	4
Antioxidante (<i>terc</i> -butil hidroquinona) (Sigma Aldrich)	0,3
Secador (cobalto + octoato de manganeso) (OMG Borchers)	4,5

Preparación de la composición de tinta offset de secado oxidativo de la Tabla 1.

La composición de tinta de secado oxidativo se preparó mezclando a temperatura ambiente los ingredientes enumerados en la Tabla 1. La pasta resultante se molió en un molino de tres cilindros SDY300 en 3 pasadas (una primera pasada a una presión de 6 bares, una segunda y una tercera pasadas a una presión de 12 bares). El secador se agregó a la pasta obtenida como se ha descrito anteriormente en el presente documento y aproximadamente 10 g de dichas composiciones así obtenidas se mezclaron en un SpeedMixer™ (DAC 150 SP CM31 de Hauschild Engineering) a una velocidad de 2500 rpm durante 3 minutos a temperatura ambiente. Se midió una viscosidad de aproximadamente 7 Pa.s en un reómetro rotatorio Haake Roto Visco 1 (40 °C y 1000 s⁻¹).

Preparación de las soluciones humectantes de la Tabla 2.

Se prepararon 15 kg de solución humectante cada uno mezclando suavemente a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 minuto los ingredientes dados en la Tabla 2 en las cantidades indicadas. Las soluciones salinas utilizadas en las mismas se prepararon como se describe más adelante. Wassertop SF 3.0 es un concentrado de solución humectante disponible de DC Druckchemie GmbH, Alemania.

Tabla 2 - Composiciones en solución humectante

Ingrediente [% en peso]	E1	E2	C0	C1	C2	C3
Solución de acetato de Mn (II) / % en peso	0,83	-	-	-	-	-
Solución de formiato de Mn (II) / % en peso	-	3,32	-	-	-	-

Ingrediente [% en peso]	E1	E2	C0	C1	C2	C3
Solución de nitrato de Mn (II) / % en peso	-	-	-	0,83	-	-
Solución de acetato de Co (II) / % en peso	-	-	-	-	3,00	-
Solución de oxalato de V (II) / % en peso	-	-	-	-	-	0,92
Wassertop SF 3.0 / % en peso (DC Druckchemie GmbH)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Isopropanol / % en peso Thommen AG	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
Agua osmótica / % en peso	84,17	81,68	85,00	84,17	82,00	84,08
Ingrediente [g]	E1	E2	C0	C1	C2	C3
Solución de acetato de Mn (II)/g	124,5	-	-	-	-	-
Solución de formiato de Mn (II)/g	-	498	-	-	-	-
Solución de nitrato de Mn (II) / g	-	-	-	124,5	-	-
Solución de acetato de Co (II)/g	-	-	-	-	450	-
Solución de oxalato de V (II) /g	-	-	-	-	-	138
Wassertop SF 3.0 / g (DC Druckchemie GmbH)	450	450	450	450	450	450
Isopropanol / g (Thommen AG)	1800	1800	1800	1800	1800	1800
Agua osmótica / g	12625,5	12252	12750	12625,5	12300	12612
propiedades						
mmol de metal/100 g de solución humectante	1,2	1,2	-	1,2	1,2	1,2
pH ¹	5,01	4,60	5,65	4,66	4,65	4,08
Cambio de pH después de 24 horas	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cambio de aspecto visual después de 24 horas	sin cambio	sin cambio	sin cambio	precipitación	sin cambio	sin cambio
Conductividad ¹ /μS / cm	1150	1380	600	2250	970	1730
¹ : El pH y la conductividad se midieron pocos minutos después del inicio del proceso de impresión utilizando un dispositivo combinado de pH y conductividad Mettler Toledo SevenGoDuo.						

Preparación de soluciones de sal ácida:

5 **Solución de acetato de Mn (II) (200 g):** Se añadieron 71,6 g de acetato de manganeso (II) tetrahidrato (pureza 99 % en peso, SIGMA Aldrich AG) a 122,1 g de agua desionizada en un recipiente de vidrio de 500 ml. La solución se agitó con un agitador magnético hasta la disolución completa de los cristales (15-20 minutos), luego se añadieron 6,3 g de ácido acético al 80 % (Brenntag Schweizerhall AG) y la solución se agitó nuevamente durante 3-4 minutos. La solución de acetato de Mn (II) comprendía un 25,3 % en peso de acetato de Mn (II). El contenido final de acetato de Mn (II) en la solución humectante era de 31,46 g (0,21 % en peso).

10 **Solución de formiato de Mn (II) (500 g):** Se añadieron 33,4 g de formiato de manganeso (II) dihidrato (pureza 98 % en peso, Alfa Aesar) a 466,1 g de agua desionizada en un recipiente de vidrio de 1 l. La solución se agitó con un agitador magnético hasta la disolución completa de los cristales (15-20 minutos), luego se añadieron 0,5 g de ácido fórmico al 80 % (Sigma Aldrich) y la solución se agitó adicionalmente durante 3-4 minutos. La solución de formiato de Mn (II) comprendía 5,24 % en peso de formiato de Mn (II). El contenido final de formiato de Mn (II) en la solución humectante era de 26,11 g (0,174 % en peso).

20 **Solución de nitrato de Mn (II) (200 g):** Se añadieron 74,8 g de nitrato de manganeso (II) tetrahidrato (pureza 97 % en peso, SIGMA Aldrich AG) a 68,4 g de agua desionizada en un recipiente de vidrio de 500 ml. La solución se agitó con un agitador magnético hasta la disolución completa de los cristales (5-10 minutos), después se añadieron 24,0 g de ácido acético al 80 % (Brenntag Schweizerhall AG) y 32,8 g de acetato de sodio (pureza 99 % en peso, SIGMA Aldrich AG) y la solución se agitó adicionalmente durante 5-10 minutos, hasta la disolución completa de los cristales.

La solución de nitrato de Mn (II) comprendía 25,9 % en peso de nitrato de Mn (II). El contenido final de nitrato de Mn (II) en la solución humectante era de 32,20 g (0,215 % en peso).

- 5 **Solución de oxalato de V (II):** Se añadió directamente a la solución humectante una solución (OMG Borchers) que contenía 6,65 % en peso de V (II). Esta solución contenía 18,14 % en peso de oxalato de V (II). El contenido final de oxalato de V (II) en la solución humectante era de 25,03 g (0,167 % en peso).

- 10 **Solución de acetato de Co (II) (500 g):** Se añadieron 50,8 g de acetato de cobalto (II) tetrahidrato (pureza 98 % en peso, Brenntag Schweizerhall AG) a 291,2 g de agua desionizada en un recipiente de vidrio de 1 l. La solución se agitó con un agitador magnético hasta la disolución completa de los cristales (15-20 minutos), después se añadieron 2,0 g de ácido acético al 80 % (Brenntag Schweizerhall AG) y 156 g de agua desionizada y la solución se agitó adicionalmente durante 3-4 minutos. La solución de acetato de Co (II) comprendía 7,08 % en peso de acetato de Co (II). El contenido final de acetato de Co (II) en la solución humectante era de 31,86 g (0,212 % en peso).

15

Método de impresión

- 20 Se imprimió un patrón cuadrado (tamaño 4,5 cm x 5,2 cm) en papel offset (Antalis Normaset puro 100 g/m², 70,1 cm x 49,9 cm), así como en papel fiduciario (70,1 cm x 49,9 cm, papel Louisenthal BNP 100 g/m²) utilizando una impresión Heidelberg Speed Master 74-1 a 7500 hojas por hora (condiciones experimentales: T = 22 °C y humedad relativa del 54 %). Las condiciones de impresión se describen en la Tabla 3. Para cada ejemplo, se imprimieron un total de 2000 hojas. Se colocó una resma de 1000 hojas en blanco del mismo papel sobre las 2000 hojas impresas justo después de cada trabajo de impresión para simular las condiciones de secado convencional. La cantidad de tinta offset de secado oxidativo se fijó de modo que proporcionara una densidad óptica cercana a 1,2. La impresora estaba equipada con un sistema de mojado de película continua Alcolor (sistema Dahlgren). La relación entre la tinta y la solución humectante se estableció variando la velocidad relativa (en %) de los rodillos de mojado y entintado para evitar la sobreemulsión (añadiendo demasiada solución humectante) o la emulsión insuficiente de la tinta (no añadiendo suficiente solución humectante).

30

Tabla 3. Condiciones de impresión

	E1	E2	C0	C1	C2	C3
Tirada de impresión 1						
% Velocidad del rodillo de mojado	55	-	-	55	55	55
% Velocidad del rodillo de entintado	40	-	-	41	42	42
Densidad óptica media del patrón impreso - papel offset	1,22			1,20	1,22	1,21
Densidad óptica media del patrón impreso - papel fiduciario	1,25	-	-	1,23	1,19	1,17
Tirada de impresión 2						
% Velocidad del rodillo de mojado	50	44	50	-	-	-
% Velocidad del rodillo de entintado	40	40	40	-	-	-
Densidad óptica media del patrón impreso - papel offset	1,21	1,22	1,19			
Densidad óptica media del patrón impreso - papel fiduciario ¹	1,32	1,31	1,31	-	-	-

¹ La densidad óptica se midió en dos áreas de cada patrón impreso utilizando un densitómetro Gretag D19C y se calculó un valor promedio a partir de la misma.

Prueba de secado

- 35 Para cada ejemplo, se llevó a cabo una prueba de secado seleccionando una hoja de sustrato impreso en la parte inferior de la pila después de x días (véase la Tabla 4 para el número de días), cortando el patrón de impresión, cubriéndolo con una pieza en blanco del mismo sustrato y luego enviando el conjunto así formado a una contrapresión de 3,4 bares a 80 °C con una prensa de prueba de intaglio ORMAG. El patrón impreso y la pieza en blanco se separaron y la pieza en blanco se comprobó para determinar la transferencia de tinta. Se realizó un escaneo del patrón original impreso y de la pieza en blanco utilizando un escáner de color Konica Minolta bizhub C552, a una resolución de 600 ppp. Cada escaneo (que comprende el patrón impreso original y la pieza en blanco) se abrió en Photoshop CS 6 y se determinó el número de píxeles para el patrón impreso original y el patrón transferido en la pieza en blanco. La relación entre el número de píxeles del patrón transferido y el número de píxeles del patrón impreso original se utilizó para evaluar la cantidad de tinta transferida desde el patrón impreso original a la pieza en blanco. Esta relación (en %) se indica en la Tabla 4A (para la tirada de impresión 1) y en la Tabla 4B (para la tirada de impresión 2).

45

Tabla 4A. Resultados para la tirada de impresión 1

		E1	C1	C2	C3
papel offset	3 días	100 %	99 %	100 %	100 %
	4 días	100 %	96,7 %	95 %	99 %
	5 días	65 %	36 %	48,5 %	62 %
	7 días	0 %	3 %	2 %	16 %
papel fiduciario	3 días	99 %	100 %	100 %	84 %
	4 días	99 %	99 %	99 %	75 %
	5 días	26 %	13 %	26 %	8 %
	7 días	0 %	0 %	0 %	0 %

5 **Tabla 4B.** Resultados para la tirada de impresión 2

		E1	E2	C0
papel offset	2 días	100 %	100 %	100 %
	4 días	92 %	82 %	99 %
	5 días	3 %	22 %	98 %
	6 días	0 %	13 %	100 %
	7 días	0 %	0 %	48 %
papel fiduciario	2 días	100 %	100 %	100 %
	4 días	57 %	88 %	99 %
	5 días	60 %	13 %	99 %
	6 días	0 %	12 %	98 %
	7 días	0 %	0 %	58,5 %
	8 días	0 %	0 %	0 %

10 Como se muestra en las Tablas 4A-4B, el uso de la solución humectante que comprende acetato de manganeso (II) (E1) o formiato de manganeso (II) (E2) con una composición de tinta offset de secado oxidativo según la presente invención condujo a un patrón impreso que mostró un rendimiento de secado mejorado en comparación con composiciones de solución humectante que carecen de sal metálica (C0).

15 Como se muestra en las Tablas 4A-4B, el uso de la solución humectante que comprende acetato de manganeso. (II) (E1) con una composición de tinta offset de secado oxidativo llevó a un patrón impreso que exhibió al menos un rendimiento de secado similar en comparación con la composición de solución humectante que comprende acetato de cobalto (II) (C2), nitrato de manganeso (II) (C1) u oxalato de vanadio (II) (C3). Sin embargo, la solución humectante utilizada en el proceso de la presente invención que comprende una sal de manganeso (II) de un ácido C1-C3, tal como acetato (E1) o formiato (E2) de manganeso (II) combina la estabilidad durante el almacenamiento a temperatura ambiente y la estabilidad a baja temperatura al usarla en la máquina de impresión, mientras que es una
20 solución respetuosa con el medio ambiente en comparación con otros secadores que se utilizan comúnmente en el campo de la impresión offset.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para imprimir una característica de seguridad en un sustrato mediante un proceso de impresión offset en húmedo que comprende las etapas de:
- 10 a) humedecer una plancha de impresión con una solución humectante que comprende una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C3,
 b) entintar la plancha de impresión con una tinta de secado oxidativo, y
 c) transferir la tinta de secado oxidativo de la plancha de impresión en una máquina de impresión offset a un sustrato para imprimir una característica de seguridad en el sustrato.
- 15 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en la etapa (b) la plancha de impresión se humedece indirectamente.
3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la solución humectante comprende una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C3 en una cantidad del 0,001 al 5 % en peso, preferiblemente del 0,05 al 2 % en peso, basado en el peso total de la solución humectante.
- 20 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las sales de manganeso (II) se seleccionan de formiato de manganeso (II) y acetato de manganeso (II).
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato se selecciona de sustratos de papel, sustratos basados en polímeros y sustratos compuestos obtenidos por la laminación de al menos una capa de papel y al menos una película de polímero.
- 25 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el papel es papel fiduciario.
7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la solución humectante que comprende una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C3 tiene un pH de 4 a 6, y en el que este pH se ajusta mediante un tampón, preferiblemente un tampón de ácido cítrico/citrato.
- 30 8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la solución humectante comprende además al menos un componente seleccionado de
- 35 (c) uno o más disolventes orgánicos solubles en agua,
 (d) uno o más tensioactivos,
 (e) uno o más desensibilizantes poliméricos, y
 (f) uno o más agentes quelantes.
- 40 9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en donde las sales de manganeso (II) se seleccionan de formiato de manganeso (II) y acetato de manganeso (II).
- 45 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, 8 o 9, en donde la solución humectante comprende un desensibilizante polimérico, preferiblemente un sensibilizante polimérico formador de película, más preferiblemente una goma tal como goma arábiga.
- 50 11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, 8, 9 o 10, en donde la solución humectante comprende una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C1-C3 en una cantidad del 0,001 al 5 % en peso, preferiblemente del 0,05 % en peso al 2 % en peso, y en donde la cantidad total de ácidos y otros compuestos para ajustar el pH es del 0,1 al 3 % en peso, preferiblemente del 0,2 al 1,5 % en peso, comprendiendo además dicha solución humectante:
- 55 (c) al menos 0,5 % en peso, preferiblemente 3-20 % en peso de uno o más disolventes orgánicos solubles en agua,
 (d) del 0,0001 al 1 % en peso de uno o más tensioactivos,
 (e) del 0,01 al 1 % en peso de uno o más desensibilizantes poliméricos, y
 (f) opcionalmente del 0,001 al 0,5 % en peso de uno o más agentes quelantes, y
- 60 opcionalmente hasta el 1 % en peso de uno o más aditivos adicionales seleccionados de agentes antiespumantes no basados en tensioactivos, inhibidores de corrosión, conservantes, aditivos que no se acumulan o lubricantes, agentes de control de emulsión, componentes potenciadores de la viscosidad, tintes y adherentes, siendo el resto preferiblemente agua, en donde todas las cantidades dadas en % en peso se basan en el peso total de la solución humectante.