(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 743 573**

(51) Int. Cl.:

C09D 11/03 (2014.01)
C09D 11/033 (2014.01)
C09F 9/00 (2006.01)
B41M 3/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2016** **PCT/EP2016/065519**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2017** **WO17001666**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2016** **E 16733615 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019** **EP 3317356**

(54) Título: **Tinta y solución de fuente respetuosas con el medio ambiente para el proceso de impresión offset en húmedo y proceso de impresión offset en húmedo**

(30) Prioridad:

01.07.2015 EP 15174767

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

LEPRINCE, CÉCILE

(74) Agente/Representante:

TORO GORDILLO, Ignacio

ES 2 743 573 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

Tinta y solución de fuente respetuosas con el medio ambiente para el proceso de impresión offset en húmedo y proceso de impresión offset en húmedo

La presente invención se refiere al campo de tintas de secado oxidativo respetuosas con el medio ambiente para los procesos de impresión offset en húmedo usando soluciones de fuente respetuosas con el medio ambiente o concentrados de fuente respetuosas con el medio ambiente. En particular, la invención relacionada con un kit que comprende una solución de fuente amigable con el medio ambiente y una tinta de secado oxidativo amigable con el medio ambiente para los procesos de impresión offset en húmedo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Los procesos de impresión offset consisten en métodos indirectos, en el que una tinta se transfiere de una placa de impresión a un cilindro de mantilla y luego se transfiere dicha tinta sobre un sustrato. En consecuencia, el cilindro de mantilla se entinta mediante la placa de impresión. La impresión offset aprovecha la diferencia de energía superficial entre el área de imagen y el área sin imagen de la placa de impresión. El área de la imagen es oleofílica, mientras que el área sin imagen es hidrofílica. Por lo tanto, las tintas oleosas usadas en el método tienden a adherirse al área de imagen y ser repelidas del área sin imagen de la placa de impresión. La impresión offset en húmedo se lleva a cabo típicamente mediante la alimentación de una solución de fuente (también denominada en la técnica como la solución de humectación) y una tinta oleofílica a la superficie de la placa de impresión para permitir que las áreas de imagen reciban con preferencia la tinta y las áreas sin imagen con preferencia la solución de fuente y luego se transfiere la tinta depositada sobre las áreas de la imagen sobre un sustrato.

En un proceso de impresión offset en húmedo convencional, la placa de impresión se humedece con una solución de fuente, de este modo aumenta la diferencia de la energía superficial entre el área de imagen y sin imagen de la placa de impresión, de este modo mejora la repelencia a la tinta del área sin imagen y la receptividad de la tinta de la imagen. En tal proceso, el agua forma una película sobre las áreas hidrofílicas (es decir, las áreas sin imagen) de la placa de impresión, pero se contrae en pequeñas gotas sobre las áreas repelentes al agua (es decir, las áreas de la imagen). Cuando un rodillo entintado se hace pasar sobre la placa de impresión humedecida, es incapaz de entintar las áreas cubiertas por la película de agua pero empuja a un lado las gotitas sobre las áreas repelentes al agua y estas se entintan. En otras palabras, las soluciones de fuente se usan para separar las áreas de imagen y sin imagen con el fin de evitar la transferencia de tinta en las áreas sin imagen de la placa de impresión. Por otra parte, la solución de fuente tiene que cumplir varias tareas, que incluyen humectar el área sin imagen de forma rápida, uniforme y sin exceso; producir rápidamente una emulsión homogénea con la tinta oleosa; proteger la placa de impresión contra la corrosión y el desgaste y mantener una temperatura baja y constante en el tren de tinta.

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 normalmente durante los procesos de impresión offset. Las tintas de secado oxidativo comprenden con preferencia catalizadores o secadores (también conocidos en la técnica como secantes, agentes secantes, desecantes o desecador) para montar el proceso de oxidación. Los ejemplos de secadores incluyen sales inorgánicas u orgánicas de metales, jabones metálicos de ácidos orgánicos, complejos metálicos y sales de complejos metálicos. Los secadores conocidos comprenden metales por ejemplo, como por ejemplo, cobalto, cobre, manganeso, cerio, circonio, bario, estroncio, litio, bismuto, calcio, vanadio, zinc, hierro y mezclas de estos. En particular, las sales de cobalto son ampliamente utilizados como secadores para tintas y recubrimientos debido a su alta eficiencia de secado oxidativo y su robustez, es decir, su eficacia sigue siendo independiente de las composiciones de recubrimiento.

La falla de la tinta para secar rápidamente produce la transferencia no deseada de tinta (set off). Esta transferencia se produce cuando la tinta de impresión que no está seca se adhiere a la parte posterior de un sustrato impreso colocado en la parte superior de este durante el apilamiento de los sustratos impresos, a medida que sale de las prensas (ver por ejemplo, US 4.604.952). Este es un problema particular en el uso del procesamiento de la impresión offset para la impresión de elementos de seguridad. Los billetes y otros documentos de seguridad llevan típicamente una multitud de elementos de seguridad superpuestas que se aplican una después del otro. Si la elemento de seguridad previamente aplicada, por ejemplo, una imagen de fondo o el patrón gráfico, aún no está suficientemente seco, el proceso de impresión multi-etapas entero se retrasa.

Los catalizadores que comprenden otros metales, tales como por ejemplo manganeso, cerio, zirconio, bismuto, calcio, zinc y hierro, se han usado como catalizadores para el proceso de secado de las tintas de secado oxidativo. Sin embargo, su eficiencia de secado oxidativo tiende a ser más débil en comparación con los catalizadores de cobalto. Más aún, robustez de estos catalizadores está más restringida en comparación con los catalizadores de cobalto convencionales.

Existe cierta preocupación creciente acerca de los secadores que contienen cobalto por motivos de problemas de salud y medio ambiente. Con la aplicación de REACH, se están realizando estudios (eco)-toxicológicos en Europa. En este marco, los compuestos de cobalto se han examinado cada vez más, en particular en lo que respecta a sus

efectos potenciales sobre el medio ambiente y en la reproducción. Por ejemplo, la toxicidad ambiental del secador etilhexanoato de cobalto ampliamente utilizado ha sido planteada en 2010 y se clasifica como "Tóxico para el medio ambiente" (Indicaciones de peligro H401: tóxico para la vida acuática/H413: puede causar efectos perjudiciales para la vida acuática de larga duración) a "Muy tóxico para el medio ambiente" (Indicaciones de peligro H400: muy tóxico para los organismos acuáticos). Como consecuencia de ello, los productos que contienen como mínimo 0,25% de etilhexanoato de cobalto ya se deben ser reclasificar como "Tóxicos para el medio ambiente" (nota informativa sobre etilhexanoato de cobalto, el CEPE, diciembre de 2010). Además, también se clasifica como H361f (se sospecha que perjudica la fertilidad), lo que puede desencadenar la clasificación de toda mezcla que lo contiene en más de 0,3% como reprotóxica.

En un intento de proporcionar secadores que son más respetuosas con la salud y el medio ambiente, se han desarrollado una variedad de compuestos. Los catalizadores que comprenden otros metales, tales como por ejemplo, manganeso, cerio, zirconio, bismuto, calcio, zinc y hierro, se han utilizado como catalizadores para el proceso de secado de las tintas de secado oxidativo. Sin embargo, su eficiencia de secado oxidativo tiende a ser más débil en comparación con catalizadores de cobalto. Por otra parte, la robustez de estos catalizadores es más restringida en comparación con los catalizadores de cobalto convencionales.

Los compuestos que contienen manganeso se han desarrollado como secadores para recubrimientos o tintas. E. Bouwman y R. van Gorkum describen complejos de manganeso, pentadiona y bipiridilo como secadores para pinturas alquídicas, en particular para la reticulación oxidativa de linoleato de etilo (J. Coat Technol Res 4 (4) (2007, 491-503). WO 2008/003652 A1 y WO 2011/083309 A1 describen catalizadores a base de complejos de hierro-manganeso que contienen ligandos polidentados para las resinas de base alquídica de secado al aire. EP 1 564 271 B1 describe secadores que consisten en una combinación de sales de hierro y manganeso de ácidos grasos. WO 2011/098583 A1, WO 2011/098584 A1 y WO 2011/098587 A1 describen composiciones de recubrimiento de secado oxidativo que comprenden polímeros que contienen residuos de ácidos grasos insaturados y complejos de sales de manganeso como catalizadores de secado.

Los desarrollos recientes en el campo de las secadoras para la oxidación de alquidos 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 secadores es tan reactivo y universal como los secadores que contienen cobalto conocidos en la técnica. Los secadores alternativos también con frecuencia tienden a producir el amarillamiento no deseado del recubrimiento seco. Por otra parte, los secadores alternativos a menudo causan problemas de estabilidad de almacenamiento relacionados con la formación de piel en el interior del recipiente de tinta y requieren la adición de un aumento de las concentraciones de los agentes anti-descamación.

WO 2014/086556 A1 describe tintas de secado oxidativo adecuadas para la impresión offset, tipografía y en relieve, en el que dichas tintas de secado oxidativo comprenden al menos un barniz de secado oxidativo y uno o más compuestos complejos de manganeso neutros. Se sabe que las tintas descriptas combinan tiempos de secado cortos a la vez que exhiben buenas elementos de no amarillamiento después del uso y el tiempo y son respetuosas con el medio ambiente.

Con el mismo objetivo de acelerar el proceso de secado, la práctica ha sido añadir secadores, en particular, secadoras que contienen cobalto, a la solución de fuente. Aun cuando la tinta y la solución de fuente son inmiscibles, una cierta cantidad de la solución de fuente se transfiere invariablemente de la placa a los rodillos de entintado. Los secadores por lo tanto, se trasportan en el sistema de entintado y se emulsionan en la tinta (ver por ejemplo, US 3.354.824).

Como se mencionó anteriormente en la presente, los procesos de impresión offset en húmedo utilizan soluciones de fuente. A la luz de las preocupaciones sobre los compuestos que contienen cobalto, por razones de salud y medio ambiente (por ejemplo, el acetato de cobalto está clasificado como SHVG) y debido a que se usa grandes cantidades de soluciones de fuente y por consiguiente, se producen grandes cantidades de residuos, existe una fuerte necesidad de soluciones de fuente respetuosas con el medio ambiente.

JP 2001341458 A describe soluciones de fuente para los procesos de impresión litográficos, dichas soluciones de fuente comprenden una sal metálica de ácido graso como secador para acelerar el proceso de secado de las tintas de secado oxidativo en el papel. Debido a que las sales metálicas de ácidos grasos descriptas no son solubles en agua, se absorben en los granos porosos, en particular las partículas de sílice hidrofóbicas que tienen un tamaño promedio entre 0,1 µm y 10 µm, que se dispersan en agua. Por consiguiente, tales partículas hidrofóbicas son propensas a la precipitación, de este modo llevan a soluciones de fuente que sufren de una falta de estabilidad durante el almacenamiento y el uso en la máquina de impresión offset. La descripción menciona que por ejemplo se pueden usar cobalto, manganeso, plomo, hierro, calcio, cerio o metales de tierras raras como componente de metal de la sal metálica de ácido graso. Los únicos ejemplos descriptos en JP 2001341458 A son sales de ácidos grasos que contienen cobalto.

US 2004/211333 describe que las sales inorgánicas de perácidos se pueden usar en tintas y soluciones de fuente. En particular, se considera que los recubrimientos hechos de estas tintas son de secado rápido, tienen componentes

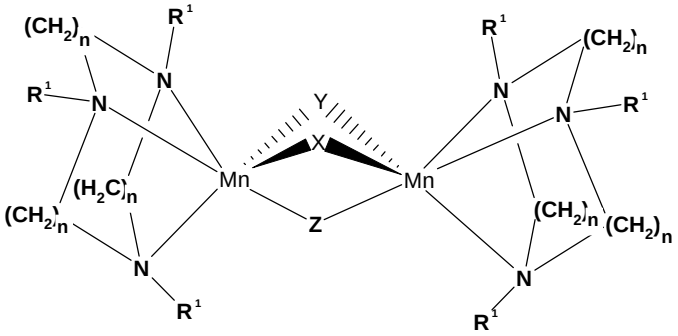
VOC reducidos o ausentes, y tienen componentes que contienen metales tóxicos reducidos o ausentes.

Por lo tanto, aún se necesitan tintas y soluciones fuente respetuosas con el medio ambiente para los procesos de impresión offset en húmedo, en el que las tintas y las soluciones de fuente combinan la estabilidad durante el almacenamiento a temperatura ambiente y estabilidad a baja temperatura en el uso de la máquina impresora sin afectar el rendimiento de secado de la tinta aplicada para producir elementos de seguridad en un sustrato.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es superar las deficiencias de la técnica previa descriptas anteriormente. Esto se obtiene por la provisión uso simultáneo durante un proceso de impresión offset en húmedo, en particular un proceso de impresión offset en húmedo indirecto, es decir, un proceso de impresión offset en húmedo en el que la placa de impresión se humedece indirectamente:

a) uno o más compuestos complejos de manganeso neutros como catalizadores oxidativos o secadores en una tinta de secado oxidativo, dicho uno o más compuestos complejos de manganeso neutros que tienen la fórmula (I)

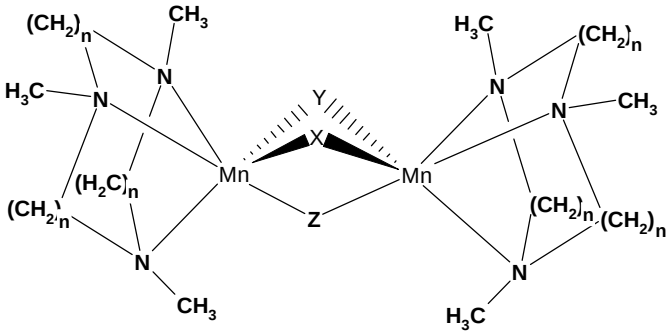


(I)

donde

R^1 son idénticos o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en alquilos C_1-C_{18}, alquenilos C_1-C_{18}, alquinilos C_1-C_{18} y cicloalquilos C_3-C_{12};
n es un número entero en un rango entre 1 y 5;
X, Y y Z son idénticos o diferentes entre sí y se seleccionan de R^2COO^-;
R^2 son idénticos o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilos C_1-C_{18}, alquenilos C_1-C_{18}, alquinilos C_1-C_{18}, cicloalquilos C_3-C_{12}, cicloalquenilos C_3-C_{12}, heterocicloalquilos C_1-C_{12} y aralquilos C_7-C_{12},

con preferencia uno o más compuestos complejos de manganeso neutros de la tinta de secado oxidativo son compuestos o mezclas de compuestos de la estructura (II)



(II)

donde

X, Y y Z son idénticos o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en CH_3-COO^- o CH_3-$(CH_2)_3$-$CH(CH_3CH_2)COO^-$, y
n es un número entero en un rango entre 1 y 4; y

b) una o más sales de manganeso (II) hidrosolubles, respetuosas con la salud y el medio ambiente de un ácido carboxílico C_1-C_3, con preferencia sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C_1-C_3, con más preferencia

sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C_1- o C_2 (es decir, formiato de manganeso (II) y acetato de manganeso (II)) como aditivos en una solución de fuente.

En la presente se describen y reivindican kits que comprenden tintas de secado oxidativo descriptas en la presente y las soluciones de fuente descriptas en la presente para imprimir un elemento de seguridad por un proceso de impresión offset en húmedo, en particular un proceso de impresión offset en húmedo indirecto.

El término “kit” se considera que significa que la tinta de secado oxidativo y la solución de fuente descriptas en la presente se proporcionan por separado, normalmente en recipientes separados, y luego con preferencia se envasan juntas. De esta manera, se pueden usar de modo conveniente en el proceso de impresión offset en húmedo reivindicado para imprimir un elemento de seguridad en un sustrato.

En la presente también se describen y reivindican procesos para imprimir un elemento de seguridad sobre un sustrato mediante un proceso de impresión offset en húmedo, en particular un proceso de impresión offset en húmedo indirecto, y las elementos de seguridad obtenidas en este así como los sustratos que comprenden dichas elementos de seguridad, dicho proceso comprende las etapas de:

a) humectar una placa de impresión con la solución de fuente descripta en la presente;
b) entintar la placa de impresión con la tinta de secado oxidativo descripta en la presente; y
c) transferir la tinta de secado oxidativo de la placa de impresión en una máquina de impresión offset a un sustrato, por medio del cilindro offset (“mantilla”) explicado anteriormente, para formar un elemento de seguridad sobre el sustrato.

En la presente también se describen y reivindican uso de a) el uno o más compuestos complejos de manganeso neutros descriptos en la presente como catalizadores oxidativos o secadores en la tinta de secado oxidativo descripta en la presente, y b) la una o más sales de manganeso (II) hidrosolubles y respetuosas con la salud y el medio ambiente de de un ácido carboxílico C_1-C_3, con preferencia sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C_1-C_3, con más preferencia sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C_1- o C_2 (es decir, formiato de manganeso (II) y acetato de manganeso (II)) como aditivos en la solución de fuente descripta en la presente, para la impresión offset en húmedo, con preferencia impresión offset en húmedo indirecta, de un elemento de seguridad sobre un sustrato.

En la presente también se describen y reivindican uso de la tinta de secado oxidativo descripta en la presente y la solución de fuente descripta en la presente para un proceso de impresión offset en húmedo, con preferencia para un proceso de impresión offset en húmedo indirecto.

Las soluciones de fuente descriptas y reivindicadas en la presente comprenden la una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3, con preferencia sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C_1-C_3, con más preferencia sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_2 (es decir formiato de manganeso (II) y acetato de manganeso (II)) descriptos en la presente, dichas sales de manganeso (II) no se clasifican como compuestos perjudiciales. Las soluciones de fuente descriptas en la presente son particularmente adecuadas para un proceso de impresión offset en húmedo en combinación con las tintas de secado oxidativo descriptas en la presente, la solución de fuente que comprenden la una o más sales de manganeso (II) hidrosolubles y respetuosas con la salud y el medio ambiente de un ácido carboxílico C_1-C_3, con preferencia sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C_1-C_3, con más preferencia sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C_1- o C_2 (es decir formiato de manganeso (II) y acetato de manganeso (II)) y al menos un componente seleccionado de

(a) ácidos,
(b) compuestos de ajuste de pH diferentes, donde un ácido y otro compuesto de ajuste de pH opcionalmente forman juntos un buffer,
(c) solventes orgánicos hidrosolubles,
(d) tensioactivos,
(e) desensibilizantes poliméricos, y
(f) agentes quelantes.

La presencia de la una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3, con preferencia sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C_1-C_3, con más preferencia sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C_1-C_2 (es decir formiato de manganeso (II) y acetato de manganeso (II)) descripto en la presente en las soluciones de fuente descriptas en la presente disminuye fuertemente el tiempo de secado de las tintas de secado oxidativo aplicadas por un proceso de impresión offset en húmedo en comparación con las soluciones de fuente que carecen de secadores hidrosolubles o dispersables en agua. Otra ventaja de la solución de fuente, de acuerdo con la presente invención, en comparación con las soluciones de fuente que contienen secadores tales como los descriptos en JP 2001341458 A, es que su preparación industrial es fácil y sencilla debido a la alta solubilidad de la una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3.

La presente invención también se refiere a un kit que comprende las tintas de secado oxidativo descriptas en la

presente y concentrados de la solución de fuente que se describen a continuación que se pueden diluir con agua para preparar la solución de fuente descripta en la presente.

El kit descripto en la presente comprende de modo ventajoso el uno o más compuestos complejos de manganeso neutros descriptos en la presente y las soluciones de fuente descriptas en la presente o los concentrados de la solución de fuente descriptos en la presente, de este modo producen los procesos de impresión offset en húmedo para producir los elementos de seguridad con una fuerte disminución del tiempo de secado mientras que es un proceso amigable al ambiente en comparación con otras combinaciones que comprenden secadores que se usan comúnmente en el campo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Las siguientes definiciones se usa para interpretar el significado de los términos discutidos en la descripción y mencionados en las reivindicaciones.

Como se usa en la presente, el artículo "un" indica uno así como más de uno y no necesariamente limita su sustantivo referente para el singular.

Como se usa en la presente, el término “aproximadamente” significa que la cantidad o el valor en cuestión puede ser el valor designado o algún otro valor aproximadamente igual. Las frases están destinadas a transmitir que los valores similares dentro de un rango de ±5% del valor indicado promueve 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 se puede aplicar con preferencia pero no exclusivamente, por un método de impresión. Como se usa en la presente, el término "composición de tinta en relieve" se refiere a una composición de tinta que se aplica mediante un proceso de impresión en relieve, también denominada como proceso de impresión en relieve con matriz en placa de cobre grabada.

Como se usa en la presente, el término “y/o” o “o/y” [significa que o bien todos o solo uno de los elementos de dicho grupo puede estar presente. Por ejemplo, "A y/o B" significa "sólo A, solo B o ambos A y B".

El término "que comprende" como se usa en la presente pretende ser no exclusivo y abierto. Así, por ejemplo, una solución de fuente que comprende un compuesto A puede incluir otros compuestos además de A. Sin embargo, el término "que comprende" abarca también, como una forma de realización particular de la misma, los significados más restrictivos de "que consiste esencialmente en" y "que consiste en", de modo que, por ejemplo, "una solución de fuente que comprende A, B y opcionalmente C" también puede consistir (esencialmente) en A y B, o (esencialmente) consistir en A, B y C.

Cuando la presente descripción se refiere a formas de realización/características "preferidas", las combinaciones de estas formas de realización/características “preferidas” también se deben considerar como descriptas, siempre que esta combinación de formas de realización/características “preferidas” sea técnicamente significativa.

Como se usa en la presente, el término “al menos” se entiende que define 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 la falsificación o fraude por al menos un elemento de seguridad. Los ejemplos de documentos de seguridad incluyen, sin limitación documentos de valor y mercancías de valor.

El término " elemento de seguridad " se utiliza para indicar una imagen, patrón o elemento gráfico que se puede utilizar para fines de autenticación.

La presente invención proporciona un kit y un proceso para la impresión de un elemento de seguridad por un proceso de impresión offset en húmedo. La impresión offset en húmedo se lleva a cabo mediante la alimentación de una solución de fuente (también denominada en la técnica como "solución de humectación") y una tinta de secado oxidativo a la superficie de la placa de impresión para permitir que las áreas de imagen reciban con preferencia la tinta y las áreas sin imagen con preferencia la solución de fuente y luego se transfiere la tinta depositada sobre áreas de imagen sobre un sustrato.

Los procesos de impresión offset usan 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, se convierte la tinta en un estado semi-sólido o sólido. El proceso de secado se puede acelerar por el uso de uno o más catalizadores o secadores tales como sales metálicas y/o por la aplicación de un tratamiento térmico. Durante la impresión convencional de tintas de secado oxidativo, el proceso de secado procede durante unas pocas horas a unos pocos días.

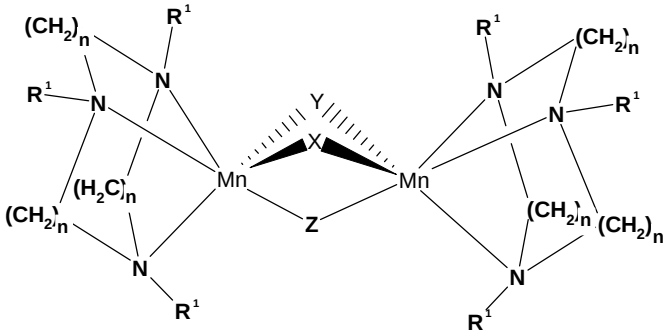
En un proceso de impresión offset en húmedo convencional, la placa de impresión se humedece con una solución de fuente, de este modo aumenta la diferencia de energía superficial entre el área de imagen y sin imagen de la placa de impresión, de este modo mejora la repelencia a la tinta del área sin imagen y la receptividad de la tinta de la imagen. En tal proceso, el agua forma una película en las áreas hidrofílicas (es decir, las áreas sin imágenes) de la placa de impresión, pero se contrae en gotas diminutas sobre las áreas repelentes al agua (es decir, las áreas de la imagen). Cuando un rodillo entintado se hace pasar sobre la placa de impresión humedecida, se hace pasar sobre la placa de impresión humedecida, es incapaz de entintar las áreas cubiertas por la película de agua pero empuja a un lado las gotitas sobre las áreas repelentes al agua y estas se entintan. En otras palabras, las soluciones de fuente se usan para separar las áreas de imagen y sin imagen con el fin de evitar la transferencia de tinta en las áreas sin imagen de la placa de impresión.

Fundamentalmente, existen dos procesos para llevar la solución de fuente a la placa de impresión. En el llamado proceso "directo", la solución de fuente es transportado por una serie de rodillos que se encargan de proporcionar una película medida precisamente uniforme al rodillo humectante, que está en contacto directo con la placa de impresión. Allí, una película de solución de fuente se crea en la superficie del área sin imagen y se contrae en gotas diminutas en la superficie del área de la imagen. Por separado, la tinta es transportada por una serie de rodillos de un rodillo entintador que está en contacto directo con la placa de impresión previamente humedecida. La película de la solución de fuente en el área de la imagen se emulsiona por lo tanto en la tinta, mientras que la tinta es repelida por el área sin imagen. A continuación, la emulsión de tinta se transfiere a través del cilindro de mantilla al artículo o sustrato de impresión para generar una imagen. En el proceso "indirecto" (también denominado en la técnica como proceso de Dahlgren), la solución de fuente es llevada por uno o más ("una serie") de rodillos al rodillo entintador. Por lo tanto, la emulsión de la solución de fuente en la tinta se crea antes del contacto con la placa de impresión, y por lo tanto se mejora su calidad. La emulsión se transfiere luego a la placa de impresión. Las etapas restantes son idénticas a las del proceso directo. En el sistema de Dahlgren, la placa de impresión se pone en contacto solo mediante los rodillos entintado, es decir, la solución de fuente debe ser llevada desde los rodillos de la unidad de humectación por medio de uno o más rodillos de entintado, generalmente uno de los rodillos de forma, a la placa de impresión. Este tipo de sistema requiere la asistencia de un aditivo de transporte de agua tal como un glicol soluble en agua como se describe en US 3.625.715 o un alcohol volátil, tal como se describe en US 3,168.037. La presente invención hace uso con preferencia del proceso de humectación "indirecto" (humedecimiento), es decir, la placa de impresión se humecta indirectamente.

La presente invención proporciona un kit para impresión offset en húmedo un elemento de seguridad sobre un sustrato, dicho kit comprende a) una tinta de secado oxidativo que comprende al menos un barniz de secado oxidativo y el uno o más compuestos complejos de manganeso neutros descriptos en la presente y b) una solución de fuente que comprende una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3.

Las tintas de secado oxidativo descriptas en la presente comprenden uno o más compuestos complejos de manganeso neutros. El término "compuesto del complejo de manganeso neutro" se refiere a un compuesto que comprende uno o más cationes de manganeso, uno o más ligandos mono- o polidentados y uno o más ligandos aniónicos. Los cationes y los ligandos se seleccionada de modo que la carga electrónica total del complejo es cero.

El uno o más compuestos complejos de manganeso neutros adecuados como catalizadores de oxipolimerización en las tintas de secado oxidativo descriptas en la presente son compuestos de la estructura general (I) o mezclas de diferentes compuestos de la estructura general (I):



(I)

donde

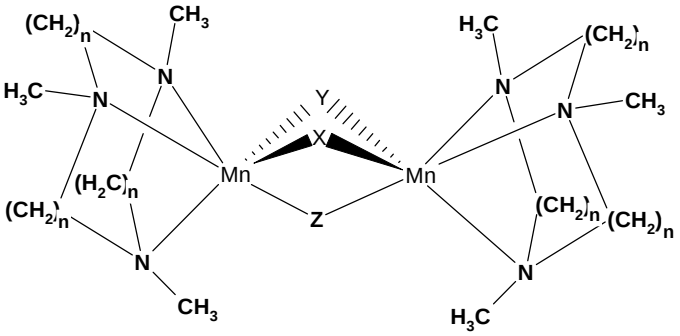
R^1 son idénticos o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en alquilos C_1-C_{18}, alquenilos C_1-C_{18}, alquinilos C_1-C_{18} y cicloalquilos C_3-C_{12};
n es un número entero en un rango entre 1 y 5, con preferencia entre 2 y 5;
X, Y y Z son idénticos o diferentes entre sí y seleccionado de R^2COO^-;

R^2 son idénticos o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilos C_1-C_{18}, alquenilos C_1-C_{18}, alquinilos C_1-C_{18}, cicloalquilos C_3-C_{12}, cicloalquenilos C_3-C_{12}, heterocicloalquilos C_1-C_{12} y aralquilos C_7-C_{12},

Con más preferencia, el uno o más uno o más compuestos de manganeso neutros adecuados como catalizadores de oxipolimerización o secadores en las tintas de secado oxidativo descriptas en la presente son los compuestos de estructura (I) o mezclas de diferentes compuestos de estructura (I), donde

R^1 son idénticos o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en alquilos C_1-C_{18};
n es un número entero en un rango entre 1 y 5, con preferencia entre 2 y 5;
X, Y y Z son idénticos o diferentes entre sí y se seleccionan de R^2COO^-;
R^2 se selecciona del grupo que consiste en alquilos C_1-C_{18}.

Aún con más preferencia, el uno o más uno o más compuestos de manganeso neutros adecuados como catalizadores de oxipolimerización o secadores en las tintas de secado oxidativo descriptas en la presente son compuestos o mezclas de compuestos de la estructura (II)



(II)

donde
X, Y y Z son idénticos o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en CH_3-COO^- o CH_3-$(CH_2)_3$-$CH(CH_3CH_2)COO^-$, y
n es un número entero en un rango entre 1 y 4, con preferencia entre 2 y 4, y con más preferencia entre 2 y 3.

Los compuestos de estructura (II) adecuados como catalizadores de oxipolimerización en las tintas de secado oxidativo descriptas en la presente están disponibles en el comercio como Nuodex DryCoat de Rockwood Pigments, UK (CAS Number [1381939-25-8]], Reach Registration Number 01-2119919049-35-0000).

Los complejos de manganeso adecuados para los catalizadores de oxipolimerización en las tintas de secado oxidativo descriptas en la presente se pueden preparar mediante la adición en conjunto el ligando polidentado con un carboxilato Mn correspondiente. La preparación de los complejos es conocido en la técnica (por ejemplo, Romakh et al., Inorg. Chem 2007, 1315-1331, en particular citas 1-5).

El ligando polidentado se puede preparar por 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). Generalmente, una triamina alifática adecuada está totalmente tosilada y reacciona con una base (tal como $NaOC_2H_5$) para producir la sal disódica del tosilato de triamina. La sal disódica reacciona posteriormente con un respectivo ditosilato de alquileno, que produce la triamina cíclico deseada después de la destosilación. Los radicales R_1 en la fórmula anterior (I) se pueden unir por métodos conocidos en la técnica (por ejemplo Romakh et al., Inorg. Chem 2007, 1315 a 1331, por ejemplo, esquema 3, en la pág. 1317) por sustitución nucleófila estándar a los átomos de N.

Se ha hallado que las capas o recubrimientos hechos de tintas de secado oxidativo que comprenden el uno o más compuestos complejos de manganeso neutros de estructura (I) o (II) o mezclas de varios compuestos complejos de manganeso neutros de estructura (I) o (II) descriptos en la presente se pueden secar después de la aplicación por el proceso de impresión offset en húmedo sobre un sustrato con un tiempo de secado menor en comparación con los diversos secadores conocidos en la técnica.

El uno o más compuestos complejos de manganeso neutros descriptos en la presente con preferencia están presentes en la tinta de secado oxidativo descripta en la presente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10% en peso, con preferencia de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de secado oxidativo. El uno o más compuestos complejos de manganeso neutros descriptos en la presente con preferencia están presentes en la tinta de secado oxidativo descripta en la presente en una cantidad tal que la concentración de átomo de metal o ion metálico en % en peso está comprendida en un rango de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 10% en peso, con más preferencia

de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 5% en peso, aun con más preferencia de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de secado oxidativo.

En una forma de realización preferida, la tinta de secado oxidativo usada en la presente invención contiene los uno o más compuestos complejos de manganeso neutros descriptos anteriormente como catalizadores de oxipolimerización o secadores únicos. En otras palabras, en esta forma de realización, la tinta de secado oxidativo no contiene otros catalizadores de oxipolimerización o secadores que contienen metal y en particular está libre de cobalto.

Las tintas de secado oxidativo descriptos en la presente comprenden al menos un barniz de secado oxidativo. El término “barniz” también se denomina en la técnica como resina, aglutinante o vehículo de tinta. El al menos un barniz de secado oxidativo con preferencia está presente en las tintas de secado oxidativo descriptas en la presente en una cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 90% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de secado oxidativo.

Los barnices de secado oxidativo adecuados para las tintas de secado oxidativo descriptas en la presente son aceites secantes, es decir, los barnices que curan bajo la acción del oxígeno, por ejemplo el oxígeno del aire ("secado al aire").

Alternativamente, y con el objetivo de acelerar el proceso de secado, el proceso de secado se puede realizar bajo aire caliente, infrarrojo o cualquier combinación de aire caliente e infrarrojo.

Las tintas de secado oxidativo con preferencia comprenden al menos un barniz de secado oxidativo. Los barnices de secado oxidativo normalmente son polímeros que comprenden residuos de ácidos grasos insaturados, residuos de ácidos grasos saturados o mezclas de estos, como se conocen generalmente en la técnica. Los compuestos de ácidos grasos saturados e insaturados se pueden obtener de fuentes naturales y/o artificiales. Con preferencia, los barnices de secado oxidativo descriptos en la presente comprenden residuos de ácidos grasos insaturados para asegurar las propiedades de secado al aire. Los ácidos grasos adecuados son ácidos carboxílicos C_2-C_{24} conjugados o no conjugados con insaturación etilénica, tales como ácido miristoleico, palmitoleico, araquidónico, erúcico, gadoleico, clupanadónico, oleico, ricinoleico, linoleico, ácido linolénico, licánico, nisínico y eleosteárico o mezclas de estos. Estos ácidos grasos se utilizan típicamente en forma de mezclas de ácidos grasos derivados de aceites naturales o sintéticos. Los barnices de secado oxidativo particularmente preferidos son resinas que contienen grupos de ácidos insaturados, incluso más preferidos son resinas que comprenden grupos de ácidos carboxílicos insaturados. Sin embargo, las resinas también pueden comprender residuos de ácidos grasos saturados. Con preferencia, los barnices de secado oxidativo descriptos en la presente comprenden grupos ácidos, es decir, los barnices de secado oxidativo se seleccionan entre resinas modificadas con ácido. Los barnices de secado oxidativo descriptos en la presente se pueden seleccionar del grupo que consiste en resinas alquídicas, polímeros de vinilo, resinas de poliuretano, resinas hiperramificadas, resinas de ácido maleico modificadas con colofonia, resinas de fenol modificadas con colofonia, éster de colofonia, éster de colofonia modificado con resina de petróleo, resina alquídica modificada con resina de petróleo, colofonia modificada con resina alquídica/ resina de fenol, éster de colofonia modificado 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 modificado con uretano, resina alquídica modificada con uretano, resina de colofonia/fenol modificada con epoxi, resina alquídica modificada con epoxi, resinas de terpeno, resinas de nitrocelulosa, poliolefinas, poliamidas, resinas acrílicas y sus mezclas o combinaciones. Los polímeros o resina se usan en la presente en forma indistinta.

Los compuestos de ácidos grasos saturados e insaturados se pueden obtener a partir de fuentes naturales y/o artificiales. Las fuentes naturales incluyen fuentes animales y/o fuentes vegetales. Las fuentes animales pueden comprender grasa animal, grasa de manteca, aceite de pescado, manteca de cerdo, grasas de hígado, aceite de atún, aceite de esperma de ballena y/o aceite de sebo y ceras. Las fuentes vegetales pueden comprender ceras y/o aceites tales como aceites vegetales y/o aceites no vegetales. Los ejemplos de aceites vegetales incluyen, sin limitación, calabaza amarga, borraja, caléndula, canola, ricino, madera de china, coco, semillas de coníferas, maíz, semilla de algodón, ricino deshidratado, semilla de lino, semilla de uva, semillas de *Jacaranda mimosifolia*, aceite de linaza, palma, palmiste, maní, semillas de granada, colza, cártamo, calabaza de la serpiente, soja (porotos), girasol, pino, tung y germen de trigo. Las fuentes artificiales incluyen ceras sintéticas (tales como cera microcristalina y/o parafina), destilación de aceite de sebo y/o métodos de síntesis químicos o bioquímicos. Los ácidos grasos adecuados también incluyen ácido (Z) -hexadan-9-enoico [palmitoleico] ($C_{16}H_{30}O_2$), ácido (Z)-octadecan-9-enoic[oleico] ($C_{18}H_{34}O_2$), ácido (9Z,11E,13E)-octadeca-9,11,13-trienoico[□-eleosteárico] ($C_{18}H_{30}O_2$), ácido licánico, ácido (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoic[linoeico] ($C_{18}H_{32}O_2$), ácido (5Z, 8Z,11Z,14Z)-eicosa-5,8,11,14-tetraenoic[araquidónico ($C_{20}H_{32}O_2$), ácido 12-hidroxi(9Z)-octadeca-9-enoic[ricinoleico] ($C_{18}H_{34}O_3$), ácido (Z)-docosan-13-enoic[erúcico] ($C_{22}H_{42}O_3$), ácido (Z)-eicosan-9-enoic[gadoleico] ($C_{20}H_{38}O_2$), ácido (7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)-docosa-7,10,13,16,19-pentaenoic[clupanodonico] y sus mezclas.

Los ácidos grasos adecuados son ácidos carboxílicos C_2-C_{24} conjugados o no conjugados con insaturación etilénica tales como ácidos miristoleico, palmitoleico, araquidónico, erúcico, gadoleico, clupanodónico, oleico, ricinoleico, linoleico, linolénico, licánico, ácido inosínico y eleosteárico o sus mezclas. Estos ácidos grasos se usan típicamente

en la forma de mezclas de ácidos grasos derivados de aceites naturales o sintéticos.

Las tintas de secado oxidativo descriptas en la presente pueden comprender además uno o más co-catalizadores. Los co-catalizadores adecuados incluyen, sin limitación sales polivalentes que contienen calcio, cerio, cobre, zinc, hierro, circonio, manganeso, bario, zinc, estroncio, litio, vanadio y potasio como catión; y haluros, nitratos, sulfatos, carboxilatos como acetatos, etilhexanoatos, octanoatos y naftenatos o acetoacetonates como el anión. Cuando están presentes, el uno o más cocatalizadores con preferencia están presentes en una cantidad de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1,0% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de secado oxidativo. De modo alternativo, los cocatalizadores 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-hexametiltrietilentetramina) o sus mezclas. Cuando están presentes, el uno o más compuestos básicos con preferencia están presentes en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de secado oxidativo. Los ejemplos de cocatalizadores se pueden hallar por ejemplo en WO 2011/098583 A1 o en WO 2009/007988 A1 y los documentos relacionados a estos.

Las tintas de secado oxidativo descriptas en la presente también pueden comprender uno o más antioxidantes tales como los conocidos por las personas expertas en la técnica. Los antioxidantes adecuados incluyen sin limitación alquil-fenoles, fenoles con alquilo impedido, alquiltiometilo-fenoles, eugenol, aminas secundarias, tioéter, fosfitos, fosfonitos, ditiocarbamatos, galatos, malonatos, propionatos, acetatos y otros ésteres, carboxamidas, hidroquinonas, ácido ascórbico, triazinas, compuestos de bencilo, así como los tocoferoles y análogos de terpenoss. Tales antioxidantes están disponibles en el comercio por ejemplo de las fuentes descriptas en WO 02/100 960. La información general adicional sobre los antioxidantes se pueden encontrar en Kunststoff-Additive (R. Gächter y H. Müller, Carl Hanser Verlag München Wien, 2. Ausg. 1983, ISBN 3-446-13689-4) o Plastics Additives Handbook (H. Zweifel, 5th Ed. 2001, Hanser Publishers Munich, ISB 3-446-21654-5). Los fenoles con alquilo impedido son fenoles que tienen al menos uno o dos grupos alquilo orto con respecto al hidroxilo fenólico. Uno, con preferencia ambos, grupos alquilo orto al hidroxilo fenólico con preferencia son alquilo secundario o terciario, con máxima preferencia alquilo terciario, especialmente ter-butilo, ter-amilo o 1,1,3,3-tetrametil-butilo. Los antioxidantes preferidos alquil fenoles impedidos y especialmente 2-ter-butil-hidrouinona, 2,5-di-ter-butil-hidroquinona, 2-ter-butil-p-cresol y 2,6-di-ter-butil-p-cresol. Cuando están presentes, el uno o más antioxidantes están presentes en una cantidad de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de secado oxidativo.

Las tintas desecado oxidativo descriptas en la presente pueden comprender uno o más agentes colorantes seleccionados del grupo que consiste de colorantes, pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos y mezclas de estos. Los colorantes adecuados para las tintas son conocidos en la técnica y con preferencia se seleccionan del grupo que comprende colorantes reactivos, colorantes directos, colorantes aniónicos, colorantes catiónicos, colorantes ácidos, colorantes básicos, colorantes alimentarios, colorantes de complejos metálicos, colorantes solventes y mezclas de estos. Los ejemplos típicos de colorantes adecuados incluyen, sin limitación, cumarinas, cianinas oxazinas, uranines, ftalocianinas, indolinocianinas, trifenilmetanos, naftalocianinas, colorantes indonanaftalo de metal, antraquinonas, antrapiridonas, colorantes azoicos, rodamina, colorantes de escuarilio, colorantes de croconio. Los ejemplos típicos de colorantes adecuados para la presente invención incluyen, sin limitación C.I. Amarillo ácido 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; C.I. Amarillo directo 1, 8, 11, 12, 24, 26, 27, 33, 39, 44, 50, 58, 85, 86, 87, 88, 89, 98, 106, 107, 110, 132, 142, 144; C.I. Amarillo básico 13, 28, 65; C.I. Amarillo reactivo 1, 2, 3, 4, 6, 7, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 37, 42; C.I Amarillo alimentario. 3, 4; C.I. Anaranjado ácido 1, 3, 7, 10, 20, 76, 142, 144; C. I. Anaranjado básico 1, 2, 59; C.I. Anaranjado alimentario 2; C.I. Anaranjado B, C.I Rojo ácido. 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; C.I. Rojo básico 1, 2, 14, 28; C.I. Rojo directo 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; C.I. Rojo reactivo 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; C.I. Rojo alimentario 1, 7, 9, 14; C.I. Azul ácido 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; C.I. Azul básico 1, 3, 5, 7, 8, 9, 11, 55, 81; C.I. Azul directo 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; C.I. Azul alimentario 1, 2; C.I. Verde ácido 1, 3, 5, 16, 26, 104; C.I. Verde básico 1, 4; C.I: Verde alimentario 3; C.I. Violeta ácido 9, 17, 90, 102, 121; C.I. Violeta básico 2, 3, 10, 11, 21; C.I. Marrón ácido 101, 103, 165, 266, 268, 355, 357, 365, 384; C.I. Marrón básico 1; C.I. Negro ácido 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; C.I. Negro directo 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; C.I. Negro reactivo 1, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 18, 31; C.I. Negro alimentario 2;

C.I. Amarillo solvente 9, C.I. Anaranjado solvente 45, C.I. Rojo solvente 8, C.I. Verde solvente 7, C.I. Azul solvente 7, C.I. Negro solvente 7; C.I. Amarillo disperso 3, C.I. Rojo disperso 4, 60, C.I. Azul disperso 3, y colorantes azoicos metálicos descriptos en 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 absorbentes infrarrojo, colorantes luminiscentes. Cuando están presentes, el uno o más colorantes usados en la tinta de secado oxidativo descripta en la presente con preferencia están presentes en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 20% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de secado oxidativo.

Los ejemplos típicos de pigmentos orgánicos e inrgánicos incluyen sin limitación C.I. Pigmento amarillo 12, C.I. Pigmento amarillo 42, C.I. Pigmento amarillo 93, 109, C.I. Pigmento amarillo 110, C.I. Pigmento amarillo 147, C.I. Pigmento amarillo 173, C.I. Pigmento anaranjado 34, C.I. Pigmento anaranjado 48, C.I. Pigmento anaranjado 49 , C.I. Pigmento anaranjado 61, C.I. Pigmento anaranjado 71 C.I. Pigmento anaranjado 73, C.I. Pigmento rojo 9, C.I. Pigmento rojo 22, C.I. Pigmento rojo 23, C.I. Pigmento rojo 67, C.I. Pigmento rojo 122, C.I. Pigmento rojo 144, C.I. Pigmento rojo 146, C.I. Pigmento rojo 170, C.I. Pigmento rojo 177, C.I. Pigmento rojo 179, C.I. Pigmento rojo 185, C.I. Pigmento rojo 202, C.I. Pigmento rojo 224, C.I. Pigmento rojo 242, C.I. Pigmento rojo 254, C.I. Pigmento rojo 264, C.I. Pigmento Marrón 23, C.I. Pigmento azul 15, C.I. Pigmento azul 15:3, C.I. Pigmento azul 60, C.I. Pigmento Violeta 19, C.I. Pigmento Violeta 23, C.I. Pigmento Violeta 32, C.I. Pigmento Violeta 37, C.I. Pigmento Verde 7, C.I. Pigmento Verde 36, C.I. Pigmento Negro 7, C.I. Pigmento Negro 11, óxidos metálicos tales como pigmentos dióxido de titanio, amarillo de antimonio, cromato de plomo, sulfato de cromato de plomo, molibdato de plomo, azul ultramarino, azul de cobalto, azul de manganeso, verde de óxido de cromo, verde de óxido de cromo hidratado, verde de cobalto y sulfuros metálicos, tales como sulfuro de cerio o cadmio , sulfoseleniuros de cadmio, ferrita de zinc, vanadato de bismuto, azul de Prusia, Fe_3O_4, negro de carbono, óxidos metálicos mixtos, azo, azometina, metina, antraquinona, ftalocianina, perinona, perileno, dicetopirrolopirrol, tioíndigo, tiazinindigo, dioxazina, iminoisoindolina, iminoisoindolinona, quinacridona, flavantrona, indantrona, antrapirimidina y quinoftalona. Cuando están presentes, los pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o sus mezclas descriptas en la presente con preferencia están presentes en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 45% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de secado oxidativo.

Las tintas de secado oxidativo descriptas en la presente también pueden comprender uno o más rellenos o diluyentes seleccionados con preferencia del grupo que consiste en fibras de carbono, talcos, mica (moscovita), wollastonitas, arcillas calcinadas, arcillas 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 ahumada, montmorillonitas, grafitos, anatasas, rutilos, bentonitas, vermiculitas, blancos de zinc, sulfuros de zinc, harinas de madera, harinas de cuarzo, fibras naturales, fibras sintéticas y combinaciones estos. Cuando están presentes, el uno o más rellenos o diluyentes con preferencia están presentes en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 40% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de secado oxidativo.

Las tintas de secado oxidativo descriptas en la presente también pueden comprender una o más ceras con preferencia seleccionadas del grupo que consiste en ceras sintéticas, ceras de petróleo y ceras naturales. Con preferencia, 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 Fischer-Tropsch, fluidos de silicona, ceras de abejas, ceras de candelilla, ceras de montana, ceras de carnauba y mezclas de estos. Cuando están presentes, la una o mas ceras con preferencia están presentes en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de secado oxidativo.

Las tintas de secado oxidativo descriptas en la presente también pueden comprender uno o más materiales legibles pr máquina seleccionados del grupo que consiste en materiales magnéticos, materiales luminiscentes, materiales eléctricamente conductores, materiales de absorción de infrarrojo y combinaciones o mezclas de estos. Tal como se usa en la presente, el término "material legible por máquina" se refiere a un material que presenta al menos una propiedad distintiva que es detectable por un dispositivo o una máquina, y que puede estar comprendido en una capa con el fin de conferir una forma de autenticar dicha capa o artículo que comprende dicha capa por el uso de un equipo especial para su autenticación. Los materiales magnéticos con preferencia están presentes en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 70% en peso, los compuestos luminiscentes con preferencia están presentes en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 60% en peso y compuestos absorbentes de infrarrojo con preferencia están presentes en una cantidad de aproximadamente 0.3 a aproximadamente 60% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de secado oxidativo.

Como es conocido por expertos en la técnica, las tintas de secado oxidativo descriptas en la presente también pueden comprender uno o más solventes y/o diluyentes.

Las tintas de secado oxidativo descriptas en la presente también pueden comprender aditivos que incluyen, pero sin limitación, uno o más de los siguientes componentes así como las combinaciones de estos: agentes anti-sedimentación, agentes antiespumantes, agentes tensioactivos y otros auxiliares de procesamiento conocidos en el campo de las tintas. Los aditivos descriptos en la presente pueden estar presentes en las composiciones de tinta de

secado por oxidación descriptas en la presente en cantidades y en las formas conocidas en la técnica, que incluyen en forma de los llamados nano-materiales en los que al menos una de las dimensiones de las partículas está en el rango de 1 a 1000 nm.

Las tintas de secado oxidativo particularmente preferidas para la impresión por offset comprenderá los siguientes componentes en las siguientes cantidades:

Ingredientes	**% en peso**
el al menos un barniz de secado oxidativo descripto en la presente	10 a 90, con preferencia 25 a 90
el uno o más compuestos complejos de manganeso neutros descriptos en la presente	0,001 a 10, con preferencia 0,1 a 5
el uno o más antioxidantes descriptos en la presente	0,05 a 3, con preferencia 0,1 a 1
los pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o sus mezclas descriptos en la presente	0 a 45, con preferencia 0,1 a 40
La una o más ceras descriptas en la presente	0,5 a 5, con preferencia 1 a 4
El uno o más rellenos y/o diluyentes descriptos en la presente	0 a 30, con preferencia 1 a 20

los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tintas de secado oxidativo, la suma de los porcentajes en peso es 100%.

Normalmente, las tintas de secado oxidativo adecuadas para los procesos de impresión offset en húmedo tienen una viscosidad en el rango 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 de cono 1.

Las tintas de secado oxidativo descriptas en la presente normalmente se preparan por un método que comprende una etapa de dispersión, mezclado y/o molienda de todos los ingredientes descriptos en la presente, el uno o más antioxidantes descriptos en la presente, la una o más ceras descriptas en la presente el uno o más agentes colorantes descriptos en la presente, según el caso puede ser, el uno o más rellenos y/o diluyentes descriptos en la presente cuando están presentes y el uno o más aditivos cuando están presentes en la presencia del al menos un barniz de secado oxidativo descripto en la presente, de este modo se forman composiciones pastosas. El uno o más uno o más compuestos complejos de manganeso neutros descriptos en la presente se pueden añadir a la tinta durante la etapa de dispersión o mezclado de todos los otros ingredientes o se puede añadir en una etapa posterior.

En cuanto a la preparación y otros rasgos y propiedades de la tinta de secado oxidativo usada en la presente invención y el uno o más compuestos complejos de manganeso neutros contendidos en la misma, también se puede hacer referencia en WO 2014/086556 A1.

El kit descripto en la presente comprende una solución de fuente que comprende una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3 para la impresión offset en húmedo. Como se mencionó antes en la presente, el proceso de impresión offset en húmedo puede ser un proceso directo o pueden ser un proceso indirecto, la solución de fuente tiene que cumplir varias tareas, que incluyen humectar el área sin imagen de forma rápida, uniforme y sin exceso; producir rápidamente una emulsión homogénea con la tinta oleosa; proteger la placa de impresión contra la corrosión y el desgaste y mantener una temperatura baja y constante en el tren de tinta, normalmente entre 5 y 15°C.

La solución de fuente de la presente invención es una composición acuosa que comprende la una o más sales de manganeso (II) hidrosolubles y respetuosas con la salud y el medio ambiente de un ácido carboxílico C_1-C_3, con preferencia sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C_1-C_3 (es decir formiato de manganeso (II), acetato de manganeso (II) y propionato de manganeso (II)), con más preferencia sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C_1-C_2 (es decir formiato de manganeso (II) y acetato de manganeso (II)). El ácido mono- o dicarboxílico se puede sustituir, especialmente con sustituyentes que aumentan la solubilidad en el agua tal como los sustituyentes hidroxilo.

Con preferencia, dicha una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3, están presentes en una cantidad de aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 5% en peso para evitar la precipitación de dichas sales, con preferencia de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 3% en peso, y con más preferencia de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la solución de fuente.

En una forma de realización preferida, la solución de fuente usada en la presente invención contiene la una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3 descripto en la presente como secador que contiene metal

único. En otras palabras, en esta forma de realización, la solución de fuente no contiene otros secadores que contienen metales y en particular está libre de cobalto.

Aparte de la una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3 descripto en la presente, con preferencia sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C_1-C_3 (es decir formiato de manganeso (II), acetato de manganeso (II) y propionato de manganeso (II)), con más preferencia sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C_1- o C_2 (es decir formiato de manganeso (II) o acetato de manganeso (II)) y agua, la solución de fuente de la presente invención puede incluir uno o más de los siguientes componentes:

(a) ácidos, tales como ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo
(b) compuestos de ajuste de pH diferentes (con preferencia producen un sistema buffer),
(c) solventes orgánicos hidrosolubles,
(d) tensioactivos,
(e) desensibilizantes poliméricos,
(f) agentes quelantes,
(g) uno o más aditivos adicionales comúnmente usados en las soluciones de fuente que se pueden seleccionar por ejemplo de agentes antiespumantes, tales como líquidos o emulsiones a base de silicona (en particular, polidimetilsiloxanos), inhibidores de corrosión, tales como sales de zinc orgánicas, polifosfatos inorgánicos solubles en agua (que también puede 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 del ácido bórico, y cualquiera de los inhibidores de la corrosión adicionales descriptos en las páginas 4 y 5 de WO 98/51512; agentes antimicrobianos o biocidas (conservantes), tales como fungicidas, germicidas, antibióticos, antibacterianos, antivirales, agentes antifúngicos, y combinaciones de estos; aditivos no pilling o lubricantes, agentes de control de emulsión (diferentes de los componente d), componentes que aumentan la viscosidad (diferente del componente E); colorantes y agentes adherentes.

En una forma de realización la presente invención se refiere específicamente a una solución de fuente adecuada para un proceso de impresión offset en húmedo, la solución de fuente que comprende una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3 y al menos un componente seleccionado de

(a) uno o más ácidos,
(b) uno o más compuestos de ajuste de pH diferentes, donde un ácido y otro compuesto de ajuste de pH opcionalmente forman juntos un buffer,
(c) uno o más solventes orgánicos hidrosolubles,
(d) uno o más tensioactivos,
(e) uno o más desensibilizantes poliméricos, y
(f) uno o más agentes quelantes.

En una forma de realización preferida la solución de fuente de acuerdo con la invención tiene un pH de 4 a 6, donde este pH son preferencia se ajusta con un buffer, con preferencia un buffer de ácido cítrico/citrato, un buffer de ácido fosfórico/fosfato, un buffer de ácido succínico/succinato o una mezcla de estos.

En una forma de realización preferida adicional, la solución de fuente de la invención comprende un desensibilizante polimérico, con preferencia un sensibilizante polimérico formador de película, con más preferencia una goma tal como goma arábiga.

En una forma de realización preferida adicional, la solución de fuente de acuerdo con la invención comprende la una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3 en una cantidad de 0,001 a 5% en peso, con preferencia 0,05% en peso a 2% en peso, y también comprende:

(a) uno o más ácidos,
(b) opcionalmente uno o más compuestos de ajuste de pH diferentes, donde un ácido y otro compuesto de ajuste de pH opcionalmente forman juntos un buffer, donde la cantidad total de ácidos y compuestos de ajuste de pH diferentes, si están presentes, es 0,1 a 3% en peso, con preferencia 0,2 a 1,5% en peso,
(c) al menos 0,5% en peso, con preferencia 3-20% en peso de uno o más solventes orgánicos hidrosolubles,
(d) 0,0001 a 1% en peso de uno o más tensioactivos,
(e) 0,01 a 1% en peso de uno o más desensibilizadores poliméricos, y
(f) opcionalmente 0,001 a 0,5% en peso de uno o más agentes quelantes, y

opcionalmente hasta 1% en peso de uno o más aditivos adicionales seleccionados de agentes antiespumantes basados en no tensioactivos, inhibidores de la corrosión, conservantes, aditivos no pilling o lubricantes, agentes de control de emulsión, componentes potenciadores de la viscosidad, colorantes y agentes adhesivos, el restante es con preferencia agua, todas las cantidades dadas en % en peso se basan en el peso total de la solución de fuente.

El papel de los uno o más ácidos descriptos en la presente es mantener la hidrofilicidad de la placa de impresión que está típicamente hecha de aluminio que lleva una fina capa 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 las mezclas de estos.

Las soluciones de fuente adecuadas para la presente invención con preferencia tienen una pH entre aproximadamente 4,0 y aproximadamente 6,0, con preferencia 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 de fuente puede comprender uno o más compuestos de ajuste de pH que, si se desea, puede proporcionar la capacidad buffer necesaria juntos los ácidos mencionados anteriormente. Un pH inferior a aproximadamente 4,0 puede afectar adversamente la eficiencia de otros componentes presentes en la solución de fuente, como el desensibilizante polimérico (por ejemplo, goma arábiga), así como aumentar el tiempo de secado de las tintas de secado oxidativo. Por otra parte, un valor de pH inferior a aproximadamente 4 aumenta el riesgo de corrosión de los elementos metálicos del tren de tinta. Un valor de pH más alto de aproximadamente pH 6,0 altera la eficiencia del ácido utilizado para mantener la hidrofilicidad de la placa de impresión de aluminio, debido a que el ácido utilizado (por ejemplo, ácido fosfórico) ya no es capaz de reaccionar con los grupos hidroxilo presentes en la superficie de aluminio. El uno o más compuestos de ajuste de pH se puede seleccionar de la correspondiente sal de ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos tales como los descriptos anteriormente, y una mezcla de estos, siempre que el pK_a de dicho ácidos inorgánicos o ácidos orgánicos es suficientemente cercano del rango de pH deseado. Debido a que uno o más ácidos ya pueden estar presentes en la solución de fuente, descripta en la presente, la capacidad buffer deseada se puede obtener mediante la adición de la cantidad de la sal de ácido correspondiente, tal como por ejemplo fosfato de sodio, NaH_2PO_4, fosfato disódico, Na_2HPO_4, citrato de sodio, succinato de sodio, o una mezcla de estos, que se requiere para ajustar el pH al valor preferido de 4,0 a 6,0. En una forma de realización preferida la solución de fuente de la presente invención contiene un sistema buffer que contiene un ácido mono- o policarboxílico o ácido mono- o polihidroxicarboxílico y la sal correspondiente (tal como por ejemplo un buffer de ácido cítrico/citrato y/o un buffer de ácido succínico/succinato), o un buffer basado en fosfato.

Las soluciones de fuente descriptas en la presente pueden comprender uno o más solventes orgánicos hidrosolubles que con preferencia se seleccionan de alcoholes monohídricos solubles en agua (con preferencia 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. El papel de los uno o más solventes orgánicos hidrosolubles descriptos en la presente es para disminuir la tensión superficial de la solución de fuente y para humectar rápida y eficientemente del área de no impresión de la placa de impresión. Los solventes orgánicos polihídricos también pueden servir como humectante tal como se explica a continuación. Típicamente, el alcohol isopropílico se usa como solvente orgánico soluble en agua para un proceso indirecto (Dahlgren). Debido a que la presión de vapor del alcohol isopropílico es más bien baja (33,1 mm Hg a 25 ° C), se evapora en uso, de este modo contribuye a mantener una temperatura baja en el tren de tinta, típicamente entre 5 y 15 ° C, y sin dejar residuos. Debido a la creciente preocupación sanitaria y ambiental en relación con el alcohol isopropílico, que se clasifica como un compuesto orgánico volátil (VOC) y un compuesto irritante, se han desarrollado y propuesto sustitutos para reemplazarlo. Un ejemplo típico de esos sustitutos incluyen sin limitación alcoholes menos volátiles o no volátiles, tales como alcoholes polihídricos, por ejemplo glicoles, poliglicoles, o glicerol, éteres, glicol éteres, ésteres y glicolésteres, tales como, por ejemplo, los descriptos en US 6,436.176. los glicoles, glicerol, sorbitol, hexitol o poliglicoles también tienen un efecto humectante como se describe en US 4.798.627. Con preferencia, el uno o más solventes orgánicos hidrosolubles descriptos en la presente está presentes en una cantidad de al menos 0,5% en peso, con más preferencia de aproximadamente 3 a aproximadamente 20% en peso, por ejemplo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5% en peso (por ejemplo, si el alcohol monohídrico no volátil no está presente) o de aproximadamente 5 a aproximadamente 15% en peso (por ejemplo, si un alcohol monohídrico no volátil está presente), cada uno basado en el peso total de la solución de fuente.

La solución de fuente de la presente invención puede comprender uno o más tensioactivos solubles en agua. El uno o más tensioactivos tienen una función similar al uno o más solventes orgánicos hidrosolubles, es decir reducen la tensión superficial de la solución de fuente para acelerar la humectación del área de no impresión de la placa de impresión por dicha solución de fuente y para ayudar a la formación de la emulsión de tinta. En forma adicional, la presencia del uno o más tensioactivos permite la reducción la cantidad de alcohol isopropílico o solventes orgánicos hidrosolubles alternativos. El uno o más tensioactivos pueden ser tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos o mezclas de estos, tales como los descriptos por ejemplo en EP 2 098 377 A2. Con preferencia, el uno o más tensioactivos descriptos en la presente están presentes en una cantidad que no excede aproximadamente 1% en peso, para evitar la formación de espuma con preferencia de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,5% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso total de la solución de fuente.

Las soluciones de fuente descriptas en la presente puede comprender uno o más desensibilizantes poliméricos con preferencia tienen propiedades formadoras de película. El papel de los uno o más desensibilizantes es para proteger el área de no impresión de la placa de impresión, y de mantener su carácter hidrófilo. El uno o más desensibilizantes se pueden seleccionar a partir de productos naturales a base de carbohidratos tales como gomas, en particular goma arábiga. Alternativamente, los compuestos macromoleculares hidroxilados sintéticos o derivados sintéticos de celulosa o almidón se pueden usar como el uno o más desensibilizantes, tales como los descriptos, por ejemplo, en

EP 2 098 377 A2. Con preferencia, el uno o más desensibilizantes descriptos en la presente están presentes en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5% en peso, con más preferencia aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,5% en peso sobre la base del peso total de la solución de fuente.

Las soluciones de fuente descriptas en la presente puede comprender uno o más agentes quelantes. El papel de los uno o más agentes quelantes es coordinar o complejar un exceso de potencial de cationes, especialmente cuando se utiliza agua de la canilla "dura". Por ejemplo, los cationes calcio y magnesio presentes en tal agua dura, pueden reaccionar con grupos de ácidos grasos presentes en la tinta de secado oxidativo descripta en la presente e inducir la precipitación, o el carbonato de calcio puede precipitar en la máquina de impresión. Los agentes quelantes adecuados para coordinar cationes son conocidos en la técnica e incluyen sin limitación ácidos etilendiaminatetraacéticos y sales de potasio y sales de sodio de estos, ácidos dietilentriaminopentaacéticos y sales de potasio y sales de sodio de estos, ácidos trietilentetraminohexaacéticos y sales de potasio y sales de sodio de estos, ácidos hidroxietiletilendiaminotriacéticos y sales de potasio y sales de sodio de estos, ácidos nitrilotriacéticos y sales de sodio de estos, ácidos fosfónicos orgánicos tales como 1-hidroxi etano-1,1-difosfónico y sales de potasio y sales de sodio de estos, ácidos metilenfosfónicos y sales de potasio y sales de sodio de estos, y ácidos fosfonoalcanotricarboxílicos tales los descriptos en EP 2 098 377 A2. Con preferencia, el uno o más agentes quelantes descriptos en la presente están presentes en una cantidad de aproximadamente 0,001% en peso a aproximadamente 0,5% en peso, sobre la base del peso total de la solución de fuente.

La solución de fuente descripta en la presente se puede preparar mediante la mezcla suave de agua, las sales de manganeso (II) de un ácido monocarboxílico C_1-C_3 descripto en la presente, y, si están presentes, uno o más de los componentes (a) a (g) descriptos antes, de modo de obtener una solución de fuente homogénea y transparente.

Las soluciones de fuente adecuadas para la presente invención con preferencia tienen una conductividad no superior a 3000 µS/cm, con preferencia la conductividad es mayor de 500 y no superior a 3000 µS/cm, a fin de evitar los problemas de impresión, tales como por ejemplo formación de velos o decapado.

Alternativamente, el kit descripto en la presente comprende un concentrado de la solución de fuente que comprende la una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3 descripto en la presente, agua y también al menos un componente seleccionado de

(a) uno o más ácidos,
(b) uno o más compuestos de ajuste de pH diferentes, donde un ácido y otro compuesto de ajuste de pH opcionalmente forman juntos un buffer,
(c) uno o más solventes orgánicos hidrosolubles,
(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 la corrosión, conservantes, aditivos no pilling o lubricantes, agentes de control de emulsión, componentes potenciadores de la viscosidad, colorantes y adherentes, donde la cantidad de componentes no acuosos es al menos 25% en peso, con preferencia al menos 35% en peso, con más preferencia a 50% en peso del peso total del concentrado. Este concentrado se puede diluir con agua para obtener la solución de fuente descripta en la presente.

Pos consiguiente, es una forma de realización de la invención que, en el concentrado de la solución de fuente del kit descripto en la presente, las relaciones de peso de los componentes son tales que después de la dilución con agua se puede obtener una solución de fuente como la que se describe y reivindica en la presente.

La presente invención proporciona un proceso para imprimir un elemento de seguridad sobre un sustrato por un proceso de impresión offset en húmedo y elementos de seguridad sobre un sustrato, con preferencia elementos de seguridad sobre un documento de seguridad, obtenido de este. El proceso descripto en la presente, comprende las etapas de:

a) humectar una placa de impresión con la solución de fuente descripta en la presente,
b) entintar la placa de impresión con la tinta de secado oxidativo descripta en la presente, dicha placa de impresión con preferencia se humecta indirectamente, y
c) transferir la tinta de secado oxidativo de la placa de impresión en una máquina de impresión offset a un sustrato de modo de imprimir un elemento de seguridad sobre el sustrato.

Los ejemplos típicos de sustrato incluyen, sin limitación, sustratos a base de fibras de con preferencia sustratos a base de fibras celulósicas, tales como papel, materiales que contienen papel, sustratos a base de polímeros, materiales compuestos (por ejemplo, sustratos obtenidos por la laminación de capas de papel y películas de polímero), metales o materiales metalizados, vidrios, cerámicas y combinaciones de estos. Los ejemplos típicos de sustratos a base de polímeros son sustratos hechos de homo- y copolímeros a base de de etileno o propileno, tales como polipropileno (PP) y polietileno (PE), policarbonato (PC), cloruro de polivinilo (PVC) y tereftalato de polietileno

(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 descriptos anteriormente, así como sustratos tipo papel a base de mezclas de fibras celulósicas y fibras de polímero sintéticas. En una forma de realización preferida, los elementos de seguridad se imprimen sobre un sustrato seleccionado de papeles offset y papeles fiduciarios. El papel offset se fabrica a partir de celulosa de pulpa de madera con propiedades que hacen que el papel sea adecuado para la impresión offset, incluyendo la estabilidad dimensional, resistencia a la ondulación, resistencia superficial alta, una superficie libre de partículas extrañas y un alto nivel de resistencia a la penetración de humedad. Típicamente, el peso base de papel offset es de 30 g/m^2 a 250 g/m^2, con preferencia de 50 g/m^2 a 150 g/m^2.

El papel fiduciario (también denominado en la técnica como papel de seguridad) se fabrica a partir de celulosa de pulpa de algodón libre de lignina. En comparación con los papeles offset, las propiedades adicionales de los papeles fiduciarios incluyen aumento de la resistencia mecánica (especialmente resistencia a la rotura y desgaste), resistencia a la suciedad y el tratamiento contra la degradación por microorganismos (bacterias, virus y hongos). La resistencia mecánica de los papeles fiduciarios se puede mejorar mediante la introducción en la pasta de papel de fibras sintéticas (a base de algodón), y el desempeño anti suciedad se puede mejorar mediante el recubrimiento o impresión de una capa polimérica anti-suciedad antes de la impresión o la aplicación de la elementos de seguridad del billete. Por lo general, el tratamiento con biocidas se combina con el tratamiento anti-suciedad. Típicamente, el papel fiduciario tiene un peso base de 50 a 150 g/m^2, con preferencia de 80 a 120 g/m^2.

Por otra parte, el uso de papel fiduciario en lugar de papel offset añade un elemento adicional de protección contra la falsificación, ya que el papel fiduciario se fabrica en máquinas de fabricación de papel especiales que sólo están disponibles para los fabricantes de papel de seguridad, y debido a que la cadena de suministro está protegida para evitar que el papel fiduciario se desvíe hacia los falsificadores. Procedimiento superponen.

El proceso descripto es particularmente adecuado para la impresión de un elemento de seguridad sobre un sustrato que es adecuado como substrato para un documento de seguridad. De acuerdo con una forma de realización preferida, el elemento de seguridad se utiliza como la impresión de fondo sobre el sustrato a imprimir. Esto significa que además del elemento de seguridad impreso por el proceso descripto en la presente, es decir, la imagen, patrón o un elemento gráfico que sirve para fines de autenticación, otros elementos de seguridad o elementos no de seguridad se imprimen o aplican en una o más corridas de impresión o aplicación adicionales y el elemento de seguridad impreso por el proceso descripto en la presente y los elementos de seguridad y no seguridad adicionales se superponen.

El término "documento de seguridad" se refiere a un documento que tiene un valor tal que hacen que pueda ser susceptible de los intentos de falsificación o reproducción ilegal y que usualmente está protegido contra la falsificación o fraude mediante uno o más elementos de seguridad. Los ejemplos de documentos de seguridad incluyen, sin limitación documentos de valor y bienes de valor comercial. Un ejemplo típico de documentos de valor incluyen sin limitación, billetes, escrituras, boletos, cheques, vales, sellos fiscales y etiquetas de impuestos, acuerdos y similares, documentos de identidad tales como pasaportes, tarjetas de identidad, visas, tarjetas bancarias, tarjetas de crédito, tarjetas de transacciones, documentos de acceso, tarjetas de seguridad, entradas, boletos de transporte o títulos, y similares.

El término “bienes de valor comercial” se refiere a material de envasado, en particular para la industria farmacéutica, cosmética, electrónica o alimentaria que pueden comprender uno o más elementos de seguridad con el fin de garantizar que el contenido del envase es genuino, como por ejemplo medicamentos genuinos. Los ejemplos de estos materiales de envasado incluyen, sin limitación de etiquetas tales como etiquetas de la marca de autenticación, estampillas de impuestos, etiquetas y sellos a prueba de manipulaciones. El documento de seguridad descripto en la presente también puede comprender una o más capas o recubrimientos adicionales por debajo o por encima del elemento de seguridad descripto en la presente. En caso de que la adhesión entre el sustrato y el elemento de seguridad descripto en la presente documento sea insuficiente, por ejemplo, debido al material de sustrato, una irregularidad de superficie o una falta de homogeneidad de la superficie, se podría aplicar una capa, recubrimiento o una imprimación adicional entre el sustrato y el elemento de seguridad como es conocido por los expertos en la técnica.

Con el objetivo de aumentar adicionalmente el nivel de seguridad y la resistencia contra la falsificación y reproducción ilegal de documentos de seguridad, el sustrato puede contener marcas de agua, hilos de seguridad, fibras, planchetes, compuestos luminiscentes, ventanas, láminas, etiqueta adhesiva, recubrimientos y combinaciones de estos.

El sustrato descripto en la presente, en el que se aplica la tinta de secado oxidativo descripta en la presente, puede consistir en una parte intrínseca de un documento de seguridad, o alternativamente, la tinta de secado oxidativo descripta en la presente se aplica sobre un sustrato auxiliar tal como por ejemplo una hilo de seguridad, raya de seguridad, una lámina, una etiqueta adhesiva o una etiqueta y en consecuencia se transfiere a un documento de seguridad en una etapa separada.

También se describen en la presente los usos de la tinta de secado oxidativo descripta en la presente y la solución de fuente descripta en la presente para un proceso de impresión offset en húmedo, con preferencia para un proceso de impresión offset en húmedo en que la placa de impresión se humecta indirectamente.

EJEMPLOS

La presente invención se describe a continuación en más detalle con referencia a ejemplos no limitantes. Los ejemplos siguientes proporcionan más detalle para la preparación y uso de las tintas de secado oxidativo y soluciones de fuente adecuadas para el kit de acuerdo con la invención y datos comparativos.

Tabla 1Tintas de secado oxidativo

	A1	**A2**
Ingredientes	**% en peso**	**% en peso**
Barniz I Resina alquídica (Uralac AD 85, from DSM)	28,9	28,9
Barniz II (40 partes de resina fenólica/alquilfenólica cocidas en 40 partes de aceite de tung y disueltas en 20 de aceite mineral (PKWF 6/9 af, de Haltermann))	39,7	39,7
Pigmentos CI Pigmento rojo 166	23,6	23,6
Cera (Cera PE) (Lawter)	3,0	3,0
Antioxidante (ter-butil hidroquinona) (Sigma Aldrich)	0,3	0,3
Secador D1[a] *Nuodex DryCoat*[a]	4,5	-
Secador D2[a] Co/Mn[b]	-	4,5
[a] ver Tabla 2		

Tabla 2. Secadores de tintas de secado oxidativo

Secador	**Metal**	**Componentes del secador**	**Concentración de los componentes del secador en el secador [% en peso]**	**Concentración de los metales en el secador [% en peso][b]**
D1 *Nuodex DryCoat*	*Mn^{2+}+ Mn^{+}*	*Mezcla de estructuras (II) CAS [1381939-25-82]* *Etil hexanol CAS [104-76-7]* *Querosén desaromatizado CAS [64742-48-9]*	<10 <5 70-90	1
D2 Co/Mn	*Co^{2+}* *Mn^{2+}*	*Co-octoato CAS [136-52-7]* *Mn-octoato CAS [13434-24-7]* *Hidrocarburos C12-C18- CAS [93924-45-9]* *Fatty ácidos CAS [61789-52-4]*	20-50 20-50 20-50 1-5	4,7 4,7
determinado experimentalmente pkr ICP-MS				

Preparation de las tintas de secado oxidativo offset de la Tabla 1.

15 kg de las tintas de secado oxidativo se prepararon de forma independiente mediante la mezcla a temperatura ambiente los ingredientes enumerados en la Tabla 1 con la excepción del secador. La pasta resultante se molió en un molino de tres rodillos SDY300 en 3 pases (un primer pase a una presión de 6 bares, un segundo y un tercer paso a una presión de 12 bares). Los secadores se añadieron a la pasta obtenida como se describió antes en la presente y las composiciones así obtenidas se mezclaron en un SpeedMixer™ (DAC 3000 HP de Hauschild Engineering) a una velocidad de 2.500 rpm durante 3 minutos a temperatura ambiente. La viscosidad de las composiciones de tinta así obtenidas se midió en un reómetro rotacional Haake Roto Visco 1 (40 ° C y 1000 $s^{-1)}$. La

tinta de secado oxidativo A1 exhibía una viscosidad de 6,8 Pa.s y la tinta de secado oxidativo A2 mostraron una viscosidad de 4,4 Pa.s.

Preparación de las soluciones de fuente de la Tabla 3.

15 kg de cada solución de fuente se prepararon mediante la mezcla suave a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 minuto los ingredientes dados en la Tabla 3 en las cantidades indicadas. Las soluciones de sales usadas en la presente se prepararon como se describe más adelante. Wassertop SF 3.0 es un concentrado de solución de fuente disponible de DC Druckchemie GmbH, Alemania.

Tabla 3. Solución de fuente

Ingrediente [% en peso]	B1	B2
Solución de acetato de Mn(II)[c] /% en peso	0.83	-
Wassertop SF 3,0 /% en peso (DC Druckchemie GmbH)	3,00	3,00
Isopropanol /% en peso Thommen AG	12,00	12,00
Agua osmótica /% en peso	84,17	85
Ingrediente [g]		
Solución de acetato de Mn(II)/g	124,5	-
Wassertop SF 3,0/g (DC Druckchemie GmbH)	450	450
Isopropanol/g (Thommen AG)	1800	1800
Agua osmótica/g	12625,5	12252
propiedades		
mmol metal/100 g solución de fuente	1.2	-
pH[d]	5,01	5,39
Cambio de pH después de 24 horas	< 0,1	< 0,1
Cambio de aspecto visual después de 24 horas	sin cambio	sin cambio
Conductividad[d]/µS/cm	1210	918

[c] Solución de acetato de Mn(II) (200 g): 71,6 g tetrahidrato de acetato de manganeso (II) (pureza 99% en peso, Sigma Aldrich AG) se añadieron 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), a continuación, se añadieron 6,3 g de ácido acético 80% (Brenntag Schweizerhall AG) y la solución se agitó adicionalmente durante 3-4 minutos. La solución de acetato de Mn (II) comprendió 25,3% en peso acetato de Mn (II). El contenido final de acetato de Mn (II) en la solución de fuente fue 31,46 g (0,21% en peso).
[d] El pH y la conductividad se midieron pocos minutos después del comienzo del proceso de impresión que utiliza un pH Mettler Toledo SevenGoDuo y el dispositivo de conductividad combinado. (purity 99% en peso, SIGMA Aldrich AG).

Método de impresión

Un patrón cuadrado (tamaño de 4,5 cm x 5,2 cm) se imprimió en papel offset (Antalis Normaset puro 100 g/m^2, 70,1 cm x 49,9 cm), así como en el papel fiduciario (70,1 cm x 49,9 cm, papel Louisenthal BNP 100 g/m^2) usando una impresión Heidelberg Speed Master 74-1 a 7500 hojas por hora (condiciones experimentales: T = 20 ° C y humedad relativa de 52%). Las condiciones de impresión se describen en la Tabla 4. Para cada ejemplo, se imprimieron un total de 2000 hojas. Una resma de 1000 hojas en blanco del mismo documento se superpuso a las 2000 hojas impresas justo después de cada trabajo de impresión para simular las condiciones de secado estándar. La cantidad de tinta de secado oxidativo offset se fijó de modo de producir una densidad óptica cerca de 1,5. La impresora estaba equipada con un sistema de humectación de película continua Alcolor (sistema de Dahlgren). La relación entre la solución de tinta y la fuente se estableció mediante la variación de la velocidad relativa (en %) de los rodillos de humectación y entintado a fin de evitar el exceos de emulsión (mediante la adición de demasiada solución de fuente) o insuficiente emulsión de la tinta (al no añadir suficiente solución de fuente).

Tabla 4. Condiciones de impresión

	C0	C1	C_2	E1
tinta de secado oxidativo A_x	A2	A2	A1	A1
solución de fuente B_x	B2	B1	B2	B1
Corrida de impresión				

% velocidad del rodillo de humectación	48	46	52	54
% velocidad del rodillo entintador	50	58	52	52
Densidad óptica promedio[e] del patrón impreso –papel offset	1,38	1,41	1,40	1,5
Densidad óptica promedio[e] del patrón impreso –papel fiduciario	1,47	1,46	1,47	1,50

[e] La densidad óptica se midió en dos áreas de cada patrón impreso usando un densitómetro Gretag D19C y se calculó un valor promedio a partir de estas.

Prueba de secado

Para cada ejemplo, una prueba de secado se llevó a cabo mediante la selección de una hoja de sustrato impreso en la parte inferior de la pila después de x días (ver Tabla 5 para el número de días), se cortó el patrón de impresión, se lo recubre con una pieza en blanco del mismo sustrato, luego se somete el ensamblaje así formado a una contrapresión de 3,4 bares a 80 ° C con una prensa de prueba ORMAG Intaglio. El patrón impreso y la pieza en blanco se separaron y la pieza en blanco se examinó para determinar la transferencia de tinta. Se tomó un escaneado de patrón de la impresión original y la pieza en blanco usando un escáner a color Konica Minolta bizhub C552, con una resolución de 600 dpi. Cada escaneado (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 sobre 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 5.

Tabla 5. Resultados

		C0	**C1**	**C_2**	**E1**
Papel offset	3 días	93	79	98	99
	4 días	63	37	NA[f]	2
	5 días	**0**	**0**	34	**0**
	6 días	**0**	**0**	**0**	**0**
Papel fiduciario	3 días	94	82	97	76
	4 días	62	38	NA[f]	**0**
	5 días	**0**	**0**	29	**0**
	6 días	**0**	**0**	**0**	**0**

[f] debido a la manipulación incorrecta de las hojas impresas, los resultados no están disponibles para C_2 a 4 días.

Como se muestra en la Tabla 5 para el ejemplo comparativo C0, la tinta de secado oxidativo que comprende un secador que contiene cobalto (A2) en ausencia de una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3 en la solución de fuente (B2) requirió cinco días para exhibir un secado completo (0% de transferencia de tinta en la prueba de secado). Mientras que el ejemplo comparativo C1 muestra que la misma tinta de secado oxidativo que comprende un secador que contiene cobalto (A2) en presencia de acetato de manganeso (II) en la solución de fuente (B1) exhibió el mismo desempeño de secado (cinco días hasta el secado completo), sin embargo exhibió una transferencia reducida después de cuatro días. El ejemplo comparativo C_2 muestra que la tinta de secado oxidativo que comprende un secador complejo de manganeso libre de cobalto (A1) en ausencia de una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3 en la solución de fuente (B2) requirió seis días para exhibir un secado completo.

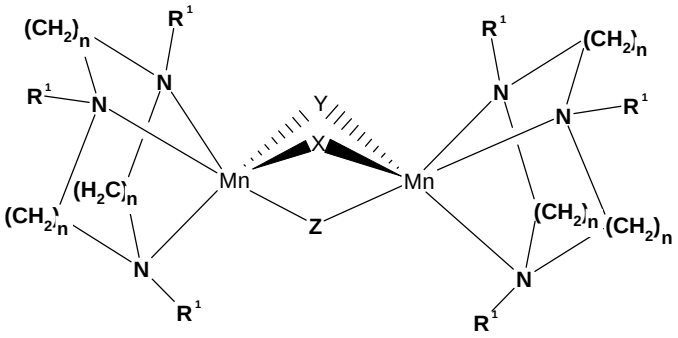
En contraste con los ejemplos comparativos (C0-C_2), el ejemplo de acuerdo con la presente invención (E1) muestra que la tinta de secado oxidativo que comprende un secador complejo de manganeso libre de cobalto (A1) en presencia de acetato de manganeso (II) en la solución de fuente (B1) exhibió mejor desempeño de secado. Mediante la adición de manganeso (II) a la solución de fuente en la misma cantidad que en C1, el tiempo de secado se redujo a cuatro días para la presente invención (E1). Estos resultados mostraron que la combinación del secador de complejo de manganeso en la tinta y una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3, en particular acetato de manganeso (II) en la solución de fuente, (E1) permitió mejorar el desempeño de secado mientras que se resuelven los problemas de salud y medio ambiente planteados por el uso de un secador que contiene cobalto en las tintas.

Preparación del kit

Las cantidades adecuadas de tinta de secado oxidativo A1 y solución de fuente B1 descriptas anteriormente se cargan en un recipiente y los dos recipientes se envasaron juntos como un kit. Este se puede usar en un proceso amigable con el ambiente para la impresión offset en húmedo de un elemento de seguridad donde mejora el desempeño de secado.

REIVINDICACIONES

1. Un kit para impresión offset en húmedo un elemento de seguridad sobre un sustrato, que comprende:
   a) una tinta de secado oxidativo que comprende al menos un barniz de secado oxidativo y uno o más compuestos complejos de manganeso neutros que tienen la fórmula (I)



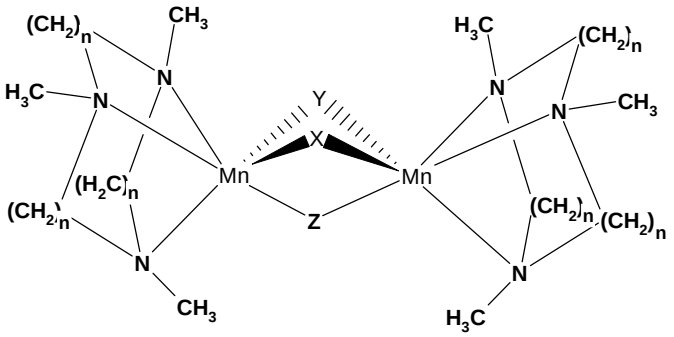
(I)

   donde

   R^1 son idénticos o diferentes entre sí y se selecciona del grupo que consiste en alquilos C_1-C_{18}, alquenilos C_1-C_{18}, alquinilos C_1-C_{18} y cicloalquilos C_3-C_{12};
   n es un número entero en un rango entre 1 y 5;
   X, Y y Z son idénticos o diferentes entre sí y se seleccionan de R^2COO^-;
   R^2 son idénticos o diferentes entre sí y se selecciona del grupo que consiste en H, alquilos C_1-C_{18}, alquenilos C_1-C_{18}, alquinilos C_1-C_{18}, cicloalquilos C_3-C_{12}, cicloalquenilos C_3-C_{12}, heterocicloalquilos C_1-C_{12} y aralquilos C_7-C_{12}; y

   b) una solución de fuente que comprende una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3.

2. El kit de acuerdo con la reivindicación 1, de donde los uno o más compuestos complejos de manganeso neutros de la tinta de secado oxidativo son compuestos o mezclas de compuestos de la estructura(II)



(II)

   donde
   X, Y y Z son idénticos o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en CH_3-COO^- o CH_3-$(CH_2)_3$-$CH(CH_3CH_2)COO^-$, y
   n es un número entero en un rango entre 1 y 4.

3. El kit de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, de donde la solución de fuente comprende la una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3 en una cantidad de 0,001 a 5% en peso, con preferencia de 0,05 a 2% en peso, todas las cantidades se dan en % en peso sobre la base del peso total de la solución de fuente.

4. El kit de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, de donde las una o más sales de manganeso (II) de la solución de fuente se seleccionan de formiato de manganeso (II) y acetato de manganeso (II).

5. El kit de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, de donde la solución de fuente también comprende al menos un componente seleccionado de:
   uno o más ácidos;

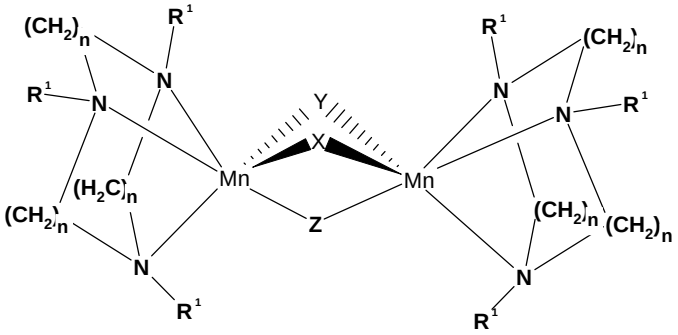
uno o más compuestos de ajuste de pH diferentes, donde un ácido y otro compuesto de ajuste de pH opcionalmente forman juntos un buffer, donde la cantidad total de ácidos y otros compuestos de ajuste de pH, si están presentes, con preferencia es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3% en peso;
uno o más solventes orgánicos hidrosolubles, si están presentes, con preferencia en una cantidad de aproximadamente 3 a aproximadamente 20% en peso;
uno o más tensioactivos, si están presentes, con preferencia en una cantidad de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 1% en peso;
uno o más desensibilizantes poliméricos, si están presentes, con preferencia en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% en peso; y
uno o más agentes quelantes, si están presentes, con preferencia en una cantidad de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,5% en peso,
donde todas las cantidades dadas en % en peso se basan en el peso total de la solución de fuente.

6. El kit de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, de donde la solución de fuente tiene un pH de 4 a 6, y donde dicho pH con preferencia se ajusta con un buffer, con preferencia un buffer de ácido cítrico/citrato.

7. Un proceso para imprimir un elemento de seguridad sobre un sustrato mediante un proceso de impresión offset en húmedo que comprende las etapas de:

a) humectar una placa de impresión con una solución de fuente que comprende una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3,
b) entintar la placa de impresión con una tinta de secado oxidativo, y
c) transferir la tinta de secado oxidativo de la placa de impresión en una máquina de impresión offset a un sustrato de modo de imprimir un elemento de seguridad sobre el sustrato,

donde la tinta de secado oxidativo comprende al menos un barniz de secado oxidativo y uno o más compuestos complejos de manganeso neutros que tiene la fórmula (I)



(I)

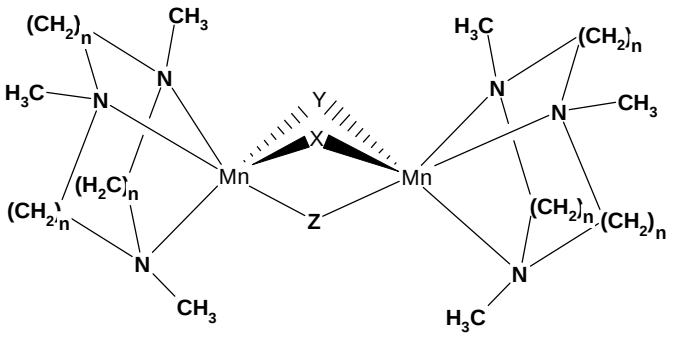
donde

R^1 son idénticos o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en alquilos C_1-C_{18}, alquenilos C_1-C_{18}, alquinilos C_1-C_{18} y cicloalquilos C_3-C_{12};
n es un número entero en un rango entre 1 y 5;
X, Y y Z son idénticos o diferentes entre sí y se seleccionan de R^2COO^-;
R^2 son idénticos o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en H, alquilos C_1-C_{18}, alquenilos C_1-C_{18}, alquinilos C_1-C_{18}, cicloalquilos C_3-C_{12}, cicloalquenilos C_3-C_{12}, heterocicloalquilos C_1-C_{12} y aralquilos C_7-C_{12}; y

y donde la solución de fuente comprende una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, de donde en la etapa (b) la placa de impresión se humecta indirectamente.

9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, de donde los uno o más compuestos complejos de manganeso neutros de la tinta de secado oxidativo son compuesto o mezclas de compuestos de la estructura (II)



(II)

donde

X, Y y Z son idénticos o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en CH_3-COO^- o CH_3-$(CH_2)_3$-$CH(CH_3CH_2)COO^-$, y

n es un número entero en un rango entre 1 y 4.

10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde la solución de fuente comprende la una o más sales de manganeso (II) de un ácido carboxílico C_1-C_3 en una cantidad de 0,001 a 5% en peso, con preferencia de 0,05 a 2% en peso, todas las cantidades dadas en % en peso se basan en el peso total de la solución de fuente.

11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, de donde porque las una o más sales de manganeso (II) de la solución de fuente se seleccionan de formiato de manganeso (II) y acetato de manganeso (II).

12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, de donde porque la solución de fuente también comprende al menos un componente seleccionado de:

uno o más ácidos;
uno o más compuestos de ajuste de pH diferentes, donde un ácido y otro compuesto de ajuste de pH opcionalmente forman juntos un buffer, donde la cantidad total de ácidos y los compuestos de ajuste de pH diferentes, si están presentes, con preferencia es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3% en peso;
uno o más solventes orgánicos hidrosolubles, si están presentes, con preferencia en una cantidad de aproximadamente 3 a aproximadamente 20% en peso;
uno o más tensioactivos, si están presentes, con preferencia en una cantidad de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 1% en peso;
uno o más desensibilizantes poliméricos, si están presentes, con preferencia en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% en peso; y
uno o más agentes quelantes, si están presentes, con preferencia en una cantidad de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,5% en peso,
donde todas las cantidades dadas en % en peso se basan en el peso total de la solución de fuente.

13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, de donde porque la solución de fuente tiene un pH de 4 a 6, y donde dicho pH con preferencia se ajusta con un buffer, con preferencia un buffer de ácido cítrico/citrato, un buffer de ácido fosfórico/fosfato, succinic acid/succinate buffer o una de sus mezclas.

14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, de donde porque el sustrato se selecciona del grupo que consiste en papeles offset, papeles fiduciarios, sustratos a base de polímeros y materiales compuestos.

15. Un uso de la tinta de secado oxidativo mencionado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y la solución de fuente cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para un proceso de impresión offset en húmedo, con preferencia para un proceso de impresión offset en húmedo en el cual la placa de impresión se humecta indirectamente.