

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 314**

51 Int. Cl.:

C09D 11/03 (2014.01)

C09D 11/037 (2014.01)

B41M 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2017 PCT/EP2017/051624**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.08.2017 WO17129666**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2017 E 17701343 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020 EP 3408337**

54 Título: **Tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía detectables mediante dispositivos lectores**

30 Prioridad:

29.01.2016 EP 16153347

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

03.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KRUEGER, JESSICA;
PASQUIER, CÉCILE y
MAGNIN, PATRICK**

74 Agente/Representante:

TORO GORDILLO, Ignacio

ES 2 791 314 T3

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

DESCRIPCIÓN

Tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía detectables mediante dispositivos lectores

5 **Campo de la invención**

La presente invención se relaciona con el campo de la protección de documentos de seguridad contra la falsificación y la reproducción ilegal. En particular, la presente invención se relaciona con el campo de las tintas magnéticas de secado oxidativo que pueden leerse con máquinas adecuadas y que se utilizan para la impresión calcográfica de documentos de seguridad.

Antecedentes

Las tintas magnéticas han sido usadas ampliamente en el campo de los documentos de seguridad, en particular para la impresión de billetes, para conferirle al documento de seguridad un rasgo de seguridad de cobertura adicional. La protección de los documentos de seguridad contra la falsificación y la reproducción ilegal provista por rasgos de seguridad invisibles se basa en el concepto que dichos rasgos típicamente requieren equipamiento especializado y conocimiento para su detección. Debido a las propiedades magnéticas, los rasgos de seguridad impresos con una tinta magnética pueden autenticarse con máquinas, dado que ese magnetismo puede percibirse fácilmente por medios electrónicos. Los ejemplos del uso de rasgos magnéticos para billetes se describen en US 3.599.153 y en US 3.618.765. Sin embargo, los materiales magnéticos comúnmente usados en las tintas de seguridad tienen una apariencia óptica oscura y solo pueden usarse para la producción de rasgos de seguridad oscuros o negros. Por lo tanto, los materiales magnéticos usados comúnmente en las tintas de seguridad no permiten la posibilidad de crear colores puros, particularmente tonos claros como resultado del color oscuro inherente de los materiales magnéticos limitando de esta manera la gama de colores para el diseño de documentos de seguridad.

Los rasgos de seguridad magnéticos pueden prepararse mediante un proceso de impresión por calcografía (también referido en el arte como impresión en placa de cobre grabada e impresión con molde de acero grabado), que tiene la capacidad de depositar una cantidad suficientemente alta de material magnético en el sustrato tal que permite su detección e identificación.

Los procesos de impresión por calcografía se refieren a métodos de impresión usados en particular en el campo de los documentos de seguridad. Se sabe que el proceso de impresión por calcografía es el más consistente y un proceso de impresión de alta calidad para la producción de delgadas líneas ahusadas y por lo tanto resulta la tecnología de impresión elegida para el diseño minucioso en el campo de los documentos de seguridad, en particular billetes y estampillas. En particular, uno de los rasgos distintivos del proceso de impresión por calcografía es que el espesor de la capa de tinta transferida al sustrato puede variar entre unos pocos micrómetros a varias decenas de micrómetros usando los grabados poco profundos o profundos correspondientes en el dispositivo de impresión por calcografía. Como se mencionó precedentemente, el espesor de la capa de los rasgos de seguridad impresos por calcografía permite por lo tanto una cantidad suficientemente alta de material en el sustrato para su detección e identificación.

Para superar la apariencia óptica oscura de las tintas que pueden leerse con máquinas magnéticas usadas comúnmente y los rasgos de seguridad hechos a partir de dichas tintas, en WO 2010/115986 A2 se describen tintas para calcografía que pueden leerse con máquinas magnéticas que comprenden partículas de pigmentos magnéticos multicapa tal que forman capas magnéticas por procesos de calcografía, en donde cada capa magnética puede detectarse e identificarse por maquinaria automatizada (que puede leerse con máquinas) y no tienen la apariencia oscura. Sin embargo, las tintas para calcografía que comprenden partículas de pigmentos magnéticos con capa externa compuesta por plata pueden tener una estabilidad limitada.

Las tintas de secado oxidativo se usan comúnmente para los procesos de impresión por calcografía, en donde dichas tintas se refieren a 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 la tinta, convirtiendo la tinta a un estado semisólido o sólido. El proceso puede acelerarse con el uso de secadores también referidos en el arte como catalizadores, agentes secantes, desecantes o desecadores, tales como sales metálicas y/o por la aplicación de un tratamiento térmico.

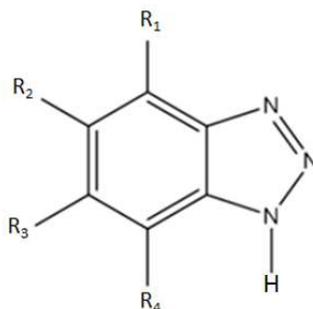
Las tintas de secado oxidativo para calcografía pueden sufrir del problema llamado "manchado" que es la transferencia de tinta de una hoja impresa a la cara posterior de la próxima hoja impresa en la pila, o atrás de una hoja continua en una banda de papel. A pesar que este es un problema que puede encontrarse con cualquier proceso de impresión industrial tales como los métodos de impresión por calcografía en donde el relieve pronunciado del método de impresión puede acentuar el problema de manchado. Con el estado del arte las tintas para calcografía de secado oxidativo, se han reducido los problemas de manchado mediante la optimización de la formulación de la tinta; sin embargo, los rasgos de grabado profundo aún pueden resultar en un manchado no deseado.

Existe una necesidad de tintas de secado oxidativo que puedan leerse con máquinas magnéticas para procesos de impresión por calcografía que combinen una buena estabilidad al almacenamiento de manera que mejoren la vida útil de las mencionadas tintas, una buena estabilidad de los rasgos de seguridad de impresión para calcografía así como buen rendimiento de secado para evitar los problemas de manchado.

Sumario

En consecuencia, es un objeto de la presente invención superar las deficiencias del arte previo descrito precedentemente. Esto se logra mediante la utilización de la ventaja de uno o más compuestos de benzotriazol que tienen la fórmula (I) en una tinta magnética de secado oxidativo para impresión por calcografía en un sustrato, en donde la mencionada tinta magnética de secado oxidativo tiene una viscosidad en el rango entre aproximadamente 3 y aproximadamente 60 Pa s a 40°C y 1000 s⁻¹ y comprende a) por lo menos una laca de secado oxidativo, b) una pluralidad de partículas de pigmento Core-Shell que comprenden un núcleo magnético y una capa externa compuesta por plata.

En la presente se describen tintas magnéticas de secado oxidativo para la impresión por calcografía en un sustrato en donde la mencionada tinta magnética de secado oxidativo tiene una viscosidad en el rango entre aproximadamente 3 y aproximadamente 60 Pa s a 40°C y 1000 s⁻¹ y comprende a) por lo menos una laca de secado oxidativo, b) una pluralidad de partículas de pigmento Core-Shell que comprenden un núcleo magnético y una capa externa compuesta por plata y c) uno o más estabilizantes seleccionados de compuestos de benzotriazol que tienen la fórmula (I)



(I)

en donde

R₁-R₄ pueden ser iguales o pueden ser diferentes e en forma independiente se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilos C₁-C₄ lineales, alquilos C₃-C₄ ramificados, haloalquilos C₁-C₄ lineales, y haloalquilos C₃-C₄ ramificados.

En la presente se describen procesos para producir las tintas magnéticas de secado oxidativo descritas en la presente, en donde los mencionados procesos comprenden un paso de dispersión, mezclado y/o molienda de la al menos una laca de secado oxidativo que se describe en la presente con la pluralidad de partículas de pigmento Core-Shell que se describen en la presente y el uno o más estabilizantes seleccionados de compuestos de benzotriazol que tienen la fórmula (I) que se describen en la presente.

En la presente se describen usos del uno o más compuestos de benzotriazol que se describen en la presente como estabilizantes en una tinta magnética de secado oxidativo para la impresión por calcografía en un sustrato que se describe en la presente.

En la presente se describen rasgos de seguridad que comprenden una capa o recubrimiento hecho con la tinta magnética de secado oxidativo descrita en la presente.

En la presente se describen procesos para producir los rasgos de seguridad que se describe en la presente y los rasgos de seguridad obtenidos de los mismos, en donde los mencionados procesos comprenden un paso de aplicar mediante un proceso de impresión por calcografía la tinta magnética de secado oxidativo que se describe en la presente en un sustrato tal como aquellos descritos en la presente.

En la presente se describen usos de los rasgos de seguridad que se describe en la presente para la protección de un documento de seguridad contra la falsificación o fraude y documentos de seguridad que comprenden uno o más de los rasgos de seguridad descritos en la presente.

En la presente se describen documentos de seguridad que comprenden uno o más rasgos de seguridad descritos en la presente.

5 En la presente se describen procesos para producir los documentos de seguridad que se describe en la presente y los documentos de seguridad obtenidos de los mismos, en donde los mencionados procesos comprenden un paso a) de aplicar mediante un proceso de impresión por calcografía la tinta magnética de secado oxidativo que se describe en la presente sobre un sustrato tales como aquellos descritos en la presente.

Descripción detallada

10 Las siguientes definiciones se usan para interpretar el significado de los términos que se mencionan en la descripción y que se mencionan en las reivindicaciones.

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

20 Como se usan en la presente, los términos "aproximadamente" se refieren a que la cantidad o valor en cuestión puede ser el valor designado o algún otro valor cercano al mismo. Las expresiones tienen como intención indicar que los valores similares en un rango de $\pm 5\%$ del valor indicado promueven resultados o efectos equivalentes de acuerdo con la invención.

Como se usa en la presente, el término "y/o" u "o/y" se refiere a que pueden estar presente todos o solo uno de los elementos del mencionado grupo. Por ejemplo, "A y/o B" se refiere a "solo A, o solo B, o A y B".

25 Como se usa en la presente, el término "por lo menos" indica que define uno o más de uno, por ejemplo uno o dos o tres.

El término "rasgo de seguridad" se usa para indicar una imagen, patrón o elemento gráfico que puede usarse para propósitos de autenticación.

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

35 La presente invención provee tintas magnéticas de secado oxidativo adecuadas para procesos de impresión por calcografía, en particular para procesos de impresión por calcografía para producir rasgos de seguridad en documentos de seguridad. Las tintas magnéticas de secado oxidativo para procesos de impresión por calcografía que se describen en la presente tienen una viscosidad en el rango entre aproximadamente 3 y aproximadamente 60 Pa s a 40°C y 1000 s⁻¹, midiendo las viscosidades en un Haake Roto-Visco RV1 con un plato cónico 1. Las tintas magnéticas de secado oxidativo que se describen en la presente comprenden por lo menos una laca de secado oxidativo tales como aquellas descritas en la presente, una pluralidad de partículas de pigmento Core-Shell que comprenden un núcleo magnético y una capa externa compuesta por plata tales como aquellas descritas en la presente, uno o más compuestos de benzotriazol tales como aquellos descritos en la presente, y opcionalmente uno o más compuestos, aditivos y/o ingredientes tales como aquellos descritos en la presente.

45 Las tintas magnéticas de secado oxidativo que se describen en la presente comprenden una pluralidad de partículas de pigmento Core-Shell que comprenden un núcleo magnético y una capa externa compuesta por plata. Por "capa externa", se entiende que dicha capa está hacia el exterior, es decir enfrenta la tinta magnética de secado oxidativo en donde se dispersan las partículas de pigmento Core-Shell.

50 Las tintas magnéticas de secado oxidativo que se describen en la presente preferiblemente comprenden las partículas de pigmento Core-Shell que se describen en la presente en una cantidad entre aproximadamente 3 y aproximadamente 70 y más preferiblemente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50 % en peso y aún más preferiblemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 30 % en peso, con los porcentajes en peso en base al peso total de la tinta magnética de secado oxidativo.

55 El tamaño de las partículas de pigmento Core-Shell que se describen en la presente preferiblemente es entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 30 micrones, preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 15 micrones.

60 Los núcleos magnéticos que se describe en la presente están hechos de uno o más materiales de tipo suave-magnéticos, semiduro (entre 12,5 y 125 Oe) o duro-magnético (idealmente, a título enunciativo no taxativo, entre 2 y 5000 Oe). Los núcleos magnéticos que se describen en la presente preferiblemente comprenden uno o más materiales magnéticos seleccionados del grupo que consiste en metales magnéticos (en particular hierro, cobalto y níquel); óxidos de metales magnéticos (en particular Fe₂O₃, Fe₃O₄, CrO₂, hexaferritas tales como por ejemplo hexaferritas de bario y hexaferritas de estroncio, perovskitas y granates A₃B₅O₁₂, en donde A es un ion trivalente de

tierras raras y B es Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} o Bi^{3+}); aleaciones de metales magnéticos (en particular aleaciones de hierro, aleaciones de hierro-níquel, aleaciones de hierro-cobalto, aleaciones de níquel-cobalto, nitruros de aleaciones de hierro-níquel y nitruros de aleaciones de hierro-níquel-cobalto) y mezclas o combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, los núcleos magnéticos que se describen en la presente comprenden uno o más materiales magnéticos seleccionados del grupo que consiste en hierro, Fe_2O_3 y Fe_3O_4 y mezclas o combinaciones de los mismos.

De acuerdo con una forma de realización, las partículas de pigmento Core-Shell que se describen en la presente preferiblemente comprenden un núcleo magnético tal como aquellos descritos en la presente, una primera capa (capa intermedia) compuesta por uno o más materiales inorgánicos y una segunda capa (capa externa que enfrenta al exterior) compuesta por plata, en donde el uno o más materiales inorgánicos preferiblemente se seleccionan del grupo que consiste en metales seleccionados del grupo que consiste en plata, aluminio, níquel, paladio, platino, paladio, cobre, oro, rodio, cinc, iridio y sus aleaciones; óxidos de metales (preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en MgO y ZnO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , Ln_2O_3 (en donde Ln es un lantánido), SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 y mezclas de los mismos) y sulfuros de metales (preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en ZnS ; CaS y mezclas de los mismos). Preferiblemente, las partículas de pigmento Core-Shell que se describen en la presente preferiblemente comprenden un núcleo magnético, una primera capa (capa intermedia) compuesta por uno o más materiales inorgánicos y una capa externa compuesta por plata, en donde el uno o más materiales inorgánicos son óxidos de metales tales como aquellos descritos precedentemente y preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en SiO_2 , TiO_2 u Y_2O_3 .

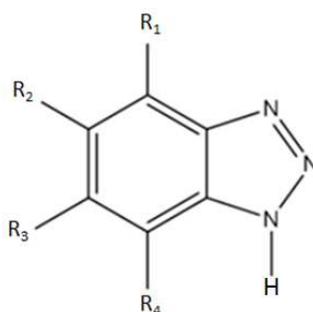
De acuerdo con otra forma de realización, las partículas de pigmento Core-Shell que se describen en la presente preferiblemente comprenden un núcleo magnético, una primera capa (capa intermedia) compuesta por uno o más materiales orgánicos y una segunda capa (capa externa que enfrenta al exterior) compuesta por plata, en donde el uno o más materiales orgánicos preferiblemente se seleccionan del grupo que consiste en poliacrilatos (preferiblemente poli(metil metacrilato, PMMA), poliestirenos, parilenos, alcoxisilanos (preferiblemente 3-metacriloxipropil trimetoxisilano, TMP), y combinaciones de los mismos, más preferiblemente el uno o más materiales orgánicos se seleccionan del grupo que consiste en poli(metilmetacrilato) y 3-metacriloxipropil trimetoxisilano.

Pueden usarse todos los procesos de deposición adecuados (físicos y/o químicos) para depositar las capas de plata, capas orgánicas y capas inorgánicas sobre el núcleo magnético descrito en la presente. Los ejemplos típicos de procesos de deposición o procesos de recubrimiento incluyen sin limitación la deposición de vapor químico (CVD) y el recubrimiento químico húmedo. En el caso de la formación de una capa de material orgánico, estas partículas de pigmento Core-Shell pueden prepararse mediante un método que consiste en dispersar los núcleos magnéticos que se describen en la presente en una fase líquida y formar una capa orgánica sobre las partículas por polimerización de emulsión (método de polimerización en fase líquida), o por un método en el cual la capa orgánica se forma en una fase vapor (CVD o PVD), o aún otros métodos conocidos por la persona con experiencia en el arte.

En una forma de realización particularmente preferida, la tinta magnética de secado oxidativo que se describe en la presente comprende las partículas de pigmento Core-Shell descritas en la presente, en donde las mencionadas partículas tienen un brillo general L^* mayor que 60 de acuerdo con la escala CIELAB (1976), preferiblemente mayor que 75, más preferiblemente mayor que 80.

En una forma de realización preferida de la presente invención la tinta tiene una reflectancia difusa de infrarrojo (IR) entre 800 y 1000 nm, que es mayor que 50%, preferiblemente mayor que 60%.

Las tintas de secado oxidativo que se describen en la presente comprenden uno o más estabilizantes seleccionados de compuestos de benzotriazol que tienen la fórmula (I):



(I)

en donde

R₁-R₄ pueden ser iguales o pueden ser diferentes y se seleccionan en forma independiente del grupo que consiste en

hidrógeno,

5 alquilos C₁-C₄ lineales,

alquilos C₃-C₄ ramificados,

haloalquilos C₁-C₄ lineales, en donde el átomo de halógeno preferiblemente se selecciona en forma independiente del grupo que consiste en flúor, cloro y bromo, más preferiblemente flúor y haloalquilos C₃-C₄ ramificados, en donde

10 el átomo de halógeno preferiblemente se selecciona en forma independiente del grupo que consiste en flúor, cloro y bromo, más preferiblemente flúor.

Como se usa en la presente, el término "alquilos C₁-C₄ lineales" se refiere a grupos alquilo lineales que tienen entre uno y cuatro átomos de carbono, es decir grupos metilo, etilo, propilo y butilo.

15 Como se usa en la presente, el término "alquilos C₃-C₄ ramificados" se refiere a grupos alquilo ramificados que tienen tres o cuatro átomos de carbono, es decir grupos isopropilo, isobutilo, sec-butilo y tert-butilo.

Como se usa en la presente, el término "haloalquilos C₁-C₄ lineales" se refiere a grupos alquilo lineales que tienen entre uno y cuatro átomos de carbono, en donde uno o más átomos de hidrógeno han sido reemplazados por un

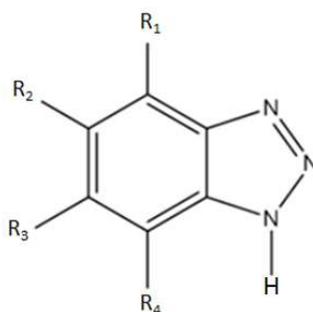
20 átomo de halógeno.

Como se usa en la presente, el término "haloalquilos C₃-C₄ ramificados" se refiere a grupos alquilo ramificados que tienen tres o cuatro átomos de carbono, en donde uno o más átomos de hidrógeno han sido reemplazados por un

25 átomo de halógeno.

Se debe apreciar adicionalmente que la invención también se extiende a compuestos en los cuales uno o más de los átomos ha sido reemplazado por una variante isotópica, tal como por ejemplo uno o más átomos de hidrógeno pueden estar reemplazados por ²H o ³H y/o uno o más átomos de carbono pueden estar reemplazados por ¹⁴C o ¹³C.

30 Preferiblemente, las tintas de secado oxidativo que se describen en la presente comprenden uno o más estabilizantes seleccionados de compuestos de benzotriazol que tienen la fórmula (I):



(I)

35 en donde

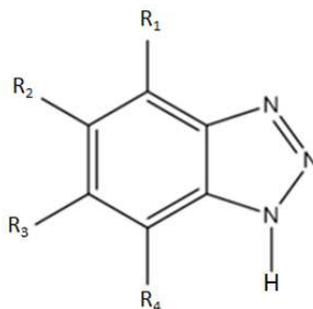
R₁-R₄ pueden ser iguales o pueden ser diferentes y se seleccionan en forma independiente del grupo que consiste en

hidrógeno,

40 alquilos C₁-C₂ lineales, y

haloalquilos C₁-C₂ lineales, en donde el átomo de halógeno preferiblemente se selecciona en forma independiente del grupo que consiste en flúor, cloro y bromo, más preferiblemente flúor.

45 Más preferiblemente, las tintas de secado oxidativo que se describen en la presente comprenden uno o más estabilizantes seleccionados de compuestos de benzotriazol que tienen la fórmula (I):



(I)

en donde

- 5 R₁-R₄ pueden ser iguales o pueden ser diferentes y se seleccionan en forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilos C₁ (es decir grupos metilo), y haloalquilos C₁ (es decir grupos halometilo), en donde el átomo de halógeno preferiblemente se selecciona en forma independiente del grupo que consiste en flúor, cloro y bromo, más preferiblemente flúor.

De acuerdo con una forma de realización, el uno o más compuestos de benzotriazol que se describen en la presente comprenden R₁-R₄, en donde R₁-R₄ son hidrógenos.

- 15 De acuerdo con otra forma de realización, el uno o más compuestos de benzotriazol que se describen en la presente comprenden R₁-R₄, en donde tres radicales de R₁-R₄ son hidrógenos y un radical es un grupo metilo o etilo, preferiblemente un grupo metilo.

- 20 De acuerdo con otra forma de realización, el uno o más compuestos de benzotriazol que se describen en la presente comprenden R₁-R₄, en donde tres radicales de R₁-R₄ son hidrógenos y un radical es un grupo halometilo, preferiblemente un grupo trihalometilo y más preferiblemente un grupo trifluorometilo.

- 25 En la presente también se describen usos de uno o más compuestos de benzotriazol que tienen la fórmula (I) que se describen en la presente como estabilizantes para las tintas magnéticas de secado oxidativo que se describen en la presente para imprimir mediante un proceso de calcografía en un sustrato.

- 30 Las tintas magnéticas de secado oxidativo descritas preferiblemente comprenden el uno o más compuestos de benzotriazol que se describen en la presente en una cantidad entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 20 % en peso, preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 10 y aún más preferiblemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 5 % en peso, en donde los porcentaje de peso se basan en el peso total de la tinta de secado oxidativo.

- 35 Las tintas magnéticas de secado oxidativo que se describen en la presente comprenden por lo menos una laca de secado oxidativo. El término "laca" también se refiere en el arte como resina, aglutinante o vehículo de la tinta. La al menos una laca de secado oxidativo preferiblemente está presente en las tintas de secado oxidativo que se describen en la presente en una cantidad entre aproximadamente 10 y aproximadamente 90 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta magnética de secado oxidativo.

- 40 Las lacas de secado oxidativo para las tintas de secado oxidativo que se describen en la presente son lacas de secado, es decir lacas que curan bajo acción del oxígeno, por ejemplo oxígeno de aire ("secado al aire"). Como alternativa, y con el objetivo de acelerar el proceso de secado, el proceso de secado puede realizarse con aire caliente, una fuente infrarroja o cualquier combinación de aire caliente y una fuente de infrarrojo.

- 45 Las lacas de secado oxidativo típicamente son polímeros que comprenden residuos de ácidos grasos insaturados, residuos de ácidos grasos saturados o mezclas de los mismos, tal como es conocido en general en el arte. Preferiblemente las lacas de secado oxidativo que se describen en la presente comprenden residuos de ácidos grasos insaturados para asegurar las propiedades de secado de aire. Las lacas de secado oxidativo particularmente preferidas son resinas que comprenden grupos ácidos insaturados, incluso se prefieren más las resinas que comprenden grupos de ácido carboxílicos insaturados. Sin embargo las resinas también pueden comprender
- 50 residuos de ácidos grasos saturados. Preferiblemente las lacas de secado oxidativo que se describen en la presente comprenden grupos ácidos, es decir las lacas de secado oxidativo se seleccionan entre resinas con modificación de ácidos. Las lacas de secado oxidativo que se describen en la presente pueden seleccionarse del grupo que consiste en resinas alquídicas, polímeros de vinilo, resinas de poliuretano, resinas hiperramificadas, resinas colofonias de

maleico modificada, resinas colofonias de fenol modificadas, éster de colofonia, éster de colofonia con modificación de resina de petróleo, resina alquídica con modificación de resina de petróleo, resina colofonia/fenol con modificación de resina alquídica, éster de colofonia con modificación de resina alquídica, resina colofonia/fenol con modificación acrílica, éster de colofonia con modificación acrílica, resina de colofonia/fenol con modificación de uretano, éster de colofonia con modificación de uretano, resina alquídica con modificación de uretano, resina de colofonia/fenol con modificación de epoxi, resina alquídica con modificación de epoxi, resinas de terpeno, resinas de nitrocelulosa, poliolefinas, poliamidas, resinas acrílicas y combinaciones o mezclas de las mismas. Los polímeros y resina se usan como sinónimos en la presente.

Los compuestos de ácidos grasos saturados e insaturados pueden obtenerse 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 aceites o ceras de sebo. 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 melón amargo, boraka, caléndula, canola, castor, tung, coco, semilla de conífera, maíz, semilla de algodón, castor deshidratado, linaza, semilla de uva, semilla de *Jacaranda mimosifolia*, aceite de lino, palma, carozo de palma, maní, semilla de granada, colza, cártamo, calabaza de la serpiente, soja (poroto), girasol, de resina, germen de tung y trigo. Las fuentes artificiales incluyen ceras sintéticas (tales como cera microcristalina y/o parafina), aceite de cola de destilación y/o métodos de síntesis química o bioquímica. Los ácidos grasos adecuados también incluyen ácido (Z)-hexadecano-9-enoic[palmitoleico] ($C_{16}H_{30}O_2$), ácido (Z)-octadecano-9-enoic[oleico] ($C_{18}H_{34}O_2$), ácido (9Z,11E,13E)-octadeca-9,11,13-trienoic[α -eleosteárico] ($C_{18}H_{30}O_2$), ácido licánico, ácido (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoic[linoico] ($C_{18}H_{32}O_2$), 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)-docosano-13-enoic[erúxico] ($C_{22}H_{42}O_3$), ácido (Z)-eicosa-9-enoic[gadoleico] ($C_{20}H_{38}O_2$), ácido (7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)-docosa-7,10,13,16,19-pentaenoic[clupanodónico] y mezclas de los mismos.

Los ácidos grasos adecuados son ácidos carboxílicos C2-C24 conjugados o no conjugados insaturados etilénicamente, tales como ácido miristoleico, palmitoleico, araquidónico, erúxico, gadoleico, clupanodónico, oleico, ricinoleico, linoico, linoléico, licánico, nisínico y ácidos eleosteáricos o mezclas de los mismos. Esos ácidos grasos típicamente se usan en la forma de mezclas de ácidos grasos derivados de aceites naturales o sintéticos.

Las tintas magnéticas de secado oxidativo que se describen en la presente preferiblemente comprenden uno o más secadores (también referidos en el arte como catalizadores, secantes, agentes secantes, desecantes o desecadores) para acelerar 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 adecuados incluyen sin limitación sales polivalentes que contienen cobalto, calcio, cobre, cinc, hierro, zirconio, manganeso, bario, cinc, estroncio, litio, vanadio y potasio como el o los cationes; y haluros, nitratos, sulfatos, carboxilatos como acetatos, etilhexanoatos, octanoatos y naftenatos o acetoacetatos como el o los aniones. Cuando están presentes, el uno o más secadores usados en la tinta magnética de secado oxidativo que se describen en la presente preferiblemente están presentes en una cantidad entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 10 % en peso, más preferiblemente en una cantidad entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta magnética de secado oxidativo.

Las tintas magnéticas de secado oxidativo que se describen en la presente además pueden comprender uno o más tensioactivos, en particular tensioactivos macromoleculares hidrofílicos tales como aquellos descritos por ejemplo en EP 0 340 163 B1. El rol de los tensioactivos opcionales es ayudar a eliminar el exceso de tinta presente en el cilindro de impresión justo antes de poner en contacto dicho cilindro de impresión con el sustrato. Este proceso de eliminación del exceso de tinta es parte de cualquier proceso de impresión por calcografía industrial de alta velocidad, y se realiza usando un paño o un rollo de papel ("calicó"), o un cilindro de limpieza polimérico y una solución de limpieza en base a agua ("solución de limpieza"). En este caso, los tensioactivos opcionales se usan para emulsificar el exceso de tinta en la solución de limpieza. Dichos tensioactivos pueden ser no iónicos, aniónicos o catiónicos así como zwitteriónicos. En el caso de tensioactivos macromoleculares hidrofílicos, los grupos funcionales son por ejemplo grupos de ácidos carboxílicos o sulfónicos, grupos hidroxilo, grupos éter o grupos amino primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios. Los grupos ácidos pueden neutralizarse con aminas, alcanolaminas o preferiblemente bases inorgánicas, o combinaciones de los mismos. Los grupos amino primarios, secundarios y terciarios pueden neutralizarse con ácidos inorgánicos u orgánicos tales como ácidos sulfónicos, ácido fórmico, ácido acético, ácido trifluoroacético y otros. Particularmente se prefieren tensioactivos macromoleculares aniónicos (AMS), tales como aquellos que se describen en EP 2 014 729 A1.

Las tintas magnéticas de secado oxidativo que se describen en la presente pueden ser tintas de color constante o tintas variables ópticamente.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, las tintas magnéticas de secado oxidativo que se describen en la presente son tintas de composición constante de color preferiblemente que comprenden a) uno o más colorantes, y/o b) pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o mezclas de los mismos. Los colorantes adecuados para las

- tintas son conocidos en el arte y preferiblemente se seleccionan del grupo que comprende colorantes reactivos, colorantes directos, colorantes aniónicos, colorantes catiónicos, colorantes ácidos, colorantes básicos, colorantes alimenticios, colorantes de complejos metálicos, colorantes solventes y mezclas de los mismos. Los ejemplos típicos de colorantes adecuados incluyen sin limitación cumarinas, cianinas, oxazinas, uraninas, ftalocianinas, indolinocianinas, trifenilmetanos, naftalocianinas, colorantes indonanaftalo-metal, antraquinonas, antrapiridonas, colorantes azo, rodaminas, colorantes de esquarilio, 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 para alimentos 3, 4; C.I. Naranja ácido 1, 3, 7, 10, 20, 76, 142, 144; C.I. naranja básico 1, 2, 59; C.I. Naranja para alimentos 2; C.I. naranja 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 para alimentos 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; C.I. azul reactivo 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 para alimentos 1, 2; C.I. verde ácido 1, 3, 5, 16, 26, 104; C.I. verde básico 1, 4; C.I. verde para alimentos 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 para alimentos 2; C.I. amarillo solvente 19, C.I. naranja 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 metálicos azo descritos en US 5.074.914, US 5.997.622, US 6.001.161, JP 02-080470, JP 62-190272, JP 63-218766. Los colorantes adecuados para la presente invención pueden ser colorantes que absorben en infrarrojo o colorantes luminiscentes. Cuando están presentes, el uno o más colorantes usados en la tinta magnética de secado oxidativo que se describe en la presente preferiblemente están presentes en una cantidad entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta magnética de secado oxidativo.
- Los ejemplos típicos de pigmentos orgánicos e inorgánicos incluyen sin limitación los pigmentos 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 Naranja 34, C.I. Pigmento Naranja 48, C.I. Pigmento Naranja 49, C.I. Pigmento Naranja 61, C.I. Pigmento Naranja 71 C.I. Pigmento Naranja 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 marrón 6, C.I. Pigmento marrón 7, 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, C. I. Pigmento blanco 4, C.I. Pigmento blanco 6, C.I. Pigmento blanco 7, C.I. Pigmento blanco 21, C. I. Pigmento blanco 22, , antimonio amarillo, cromato de plomo, sulfato cromato de plomo, molibdato de plomo, azul ultramarino, azul cobalto, azul manganeso, verde óxido de cromo, verde óxido de cromo hidratado, verde cobalto, sulfuro de cerio, sulfuro de cadmio, sulfoseleniuros de cadmio, ferrita de cinc, vanadato de bismuto, azul de Prusia, óxidos de metales mezclados, azo, azometina, metina, antraquinona, ftalocianina, perinona, perileno, dicetopirrolpirrol, tioindigo, tiazinindigo, dioxazina, iminoisindolina, iminoisindolinona, quinacridona, flavantrona, indantrona, antrapirimidina y quinoftalona. Cuando están presentes, los pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos o mezclas de los mismos que se describen en la presente preferiblemente están presentes en una cantidad entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 45 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de secado oxidativo.
- De acuerdo con un aspecto de la presente invención, las tintas magnéticas de secado oxidativo que se describen en la presente son tintas variable ópticamente y comprenden pigmentos variables ópticamente o una mezcla de diversos pigmentos variables ópticamente. Las tintas variables ópticamente además pueden comprender uno o más pigmentos de color constante. Las tintas variables ópticamente preferiblemente comprenden pigmentos variables ópticamente o una mezcla de diversos pigmentos variables ópticamente, en donde los pigmentos variables ópticamente preferiblemente se seleccionan del grupo que consiste en pigmentos de interferencia de capa delgada,

pigmentos recubiertos de interferencia, pigmentos de cristal líquido colestético y mezclas de los mismos. Cuando están presentes, los pigmentos variables ópticamente preferiblemente están comprendidos en la tinta magnética de secado oxidativo que se describe en la presente en una cantidad entre aproximadamente 5 y aproximadamente 40 % en peso y más preferiblemente en una cantidad entre aproximadamente 10 y aproximadamente 35 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta magnética de secado oxidativo.

Los pigmentos de interferencia de capa delgada que exhiben características variables ópticamente son conocidos para aquellos con experiencia en el arte y se describen en US 4.705.300; US 4.705.356; US 4.721.271; US 5.084.351; US 5.214.530; US 5.281.480; US 5.383.995; US 5.569.535. US 5.571.624 y en los documentos relacionados a las mismas. Cuando por lo menos una parte de los pigmentos variables ópticamente consiste en pigmentos de interferencia de capa delgada, es preferible que los pigmentos de interferencia de capa delgada comprendan una estructura multicapa reflector/dieléctrico/absorbente de Fabry-Perot y más preferiblemente una estructura multicapa absorbente/dieléctrico/reflector/dieléctrico/absorbente de Fabry-Perot, en donde las capas absorbente son parcialmente transmisoras y parcialmente reflectoras, las capas de dieléctrico son transmisoras y la capa reflectora refleja la luz incidente. Preferiblemente, la capa reflectora se selecciona del grupo que consiste en metales, aleaciones de metales y combinaciones de los mismos, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en metales reflectores, aleaciones de metales reflectores y combinaciones de los mismos y más preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en aluminio (Al), cromo (Cr), níquel (Ni), y mezclas de los mismos y aún más preferiblemente aluminio (Al). Preferiblemente, las capas dieléctricas se seleccionan en forma independiente del grupo que consiste en fluoruro de magnesio (MgF_2), dióxido de silicio (SiO_2) y mezclas de los mismos y más preferiblemente fluoruro de magnesio (MgF_2). Preferiblemente, las capas absorbentes se seleccionan en forma independiente del grupo que consiste en cromo (Cr), níquel (Ni), aleaciones metálicas y mezclas de los mismos y más preferiblemente cromo (Cr). Cuando al menos una parte de los pigmentos variables ópticamente consiste en pigmentos de interferencia de capa delgada, se prefiere particularmente que los pigmentos de interferencia de capa delgada comprendan una estructura multicapa absorbente/dieléctrico/reflector/dieléctrico/absorbente de Fabry-Perot que consiste en una estructura multicapa de $Cr/MgF_2/Al/MgF_2/Cr$.

Los pigmentos de interferencia de capa delgada que se describen en la presente típicamente se elaboran por deposición en vacío de las diferentes capas requeridas sobre una malla. Después de la deposición de número deseado de capas, el apilamiento de capas se quita de la malla, por disolución de una capa de liberación en un solvente adecuado, o por decapado del material de la malla. El material obtenido de esta manera luego se rompe en forma de copos que tienen que ser procesados adicionalmente por granulado, molido, o cualquier método adecuado. El producto resultante consiste en copos planos con bordes rotos, formas irregulares y diferentes relaciones de tamaño.

Los pigmentos con recubrimiento de interferencia adecuados incluyen sin limitación estructuras que consisten en un sustrato seleccionado del grupo que consiste en núcleos metálicos tales como titanio, plata, aluminio, cobre, cromo, hierro, germanio, molibdeno, tantalio o níquel recubierto con una o más capas hechas de óxidos de metales así como una estructura que consiste de un núcleo compuesto por micas sintéticas o naturales, otros silicatos en capas (por ejemplo talco, caolín y sericita), vidrios (por ejemplo borosilicatos), dióxidos de silicio (SiO_2), óxidos de aluminio (Al_2O_3), óxidos/hidróxidos de aluminio (boehmita), óxidos de titanio (TiO_2), grafitos y mezclas de los mismos recubiertos con una o más capas hechas de óxidos de metales (por ejemplo óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de estaño, óxido de cromo, óxido de níquel, óxido de cobre, óxido de hierro y óxido/hidróxido de hierro). Las estructuras descritas precedentemente se han descrito por ejemplo en Chem. Rev. 99 (1999), G. Pfaff and P. Reynders, páginas 1963-1981 y WO 2008/083894 A2. Los ejemplos típicos de estos pigmentos recubiertos de interferencia incluyen sin limitación núcleos óxido de silicio recubiertos con una o más capas hechas de óxido de titanio, óxido de estaño y/u óxido de hierro; núcleos naturales o sintéticas recubiertas con una o más capas hechas de óxido de titanio, óxido de silicio y/u óxido de hierro, en particular núcleos de mica recubiertos con capas alternadas de óxido de silicio y óxido de titanio; núcleos de borosilicato recubiertos con una o más capas hechas de óxido de titanio, óxido de silicio y/u óxido de estaño; y núcleos de óxido de titanio recubiertos con una o más capas hechas de óxido de hierro, óxido/hidróxido de hierro, óxido de cromo, óxido de cobre, óxido de cerio, óxido de aluminio, óxido de silicio, vanadato de bismuto, titanato de níquel, titanato de cobalto y/u óxido de estaño con agregado de antimonio, agregado de flúor o agregado de indio; núcleos de óxido de aluminio recubiertos con una o más capas hechas de óxido de titanio y/u óxido de hierro.

Los cristales líquidos en la fase colestérica exhiben un orden molecular en la forma de una superestructura de hélice perpendicular a los ejes longitudinales de sus moléculas. La superestructura de hélice se encuentra en el origen de una modulación del índice de refracción periódico a través del material de cristal líquido, que a su vez produce la transmisión / reflexión selectiva de determinadas longitudes de onda (efecto de filtro de interferencia). Los polímeros de cristal líquido colestérico pueden obtenerse sometiendo una o más sustancias de entrecruzamiento (compuestos nemáticos) con una fase quiral para el alineamiento y orientación. La situación particular de la disposición molecular en hélice lleva a que los materiales de cristal líquido colestérico exhiban la propiedad de reflejar un componente de la luz polarizada circularmente en un rango de longitud de onda determinado. La inclinación puede ajustarse en particular variando factores que pueden seleccionarse que incluyen la temperatura y concentración de los solventes, por cambio en la naturaleza del o los componentes quirales y la relación de compuestos nemáticos y quirales. El

- entrecruzamiento bajo la influencia de radiación UV congela la inclinación en un estado predeterminado al fijar la forma helicoidal deseada tal que el color de los materiales de cristal líquido colestérico resultantes no depende más de factores externos tales como la temperatura. Los materiales de cristal líquido colestérico entonces pueden moldearse en pigmentos de cristal líquido colestérico por molienda posterior del polímero al tamaño de partícula deseado. Los ejemplos de películas y pigmentos hechos a partir de materiales de cristal líquido colestérico y su preparación se describe en US 5.211.877; US 5.362.315 and US 6.423.246 y en EP 1 213 338 A1; EP 1 046 692 A1 y EP 0 601 483 A1, cuyas divulgaciones se incorporan a modo de referencia a la presente.
- Las tintas magnéticas de secado oxidativo que se describen en la presente además pueden comprender uno o más rellenos y/o aglutinantes seleccionados preferiblemente del grupo que consiste en fibras de carbono, talcos, micas (por ejemplo muscovitas), wollastonitas, arcillas calcinadas, arcillas de china, caolinas, carbonatos (por ejemplo carbonato de calcio, carbonato de sodio y aluminio), silicatos (por ejemplo silicato de magnesio, silicato de aluminio), sulfatos (por ejemplo magnesio, sulfato de bario), titanatos (por ejemplo titanato de potasio), hidratos de alúmina, sílice, sílice pirógena, montmorillonitas, grafitos, anatasas, rutilas, bentonitas, vermiculitas, óxido de cinc, sulfuros de cinc, aserrín de madera, harina de cuarzo, fibras naturales, fibras sintéticas y combinaciones de los mismos. Cuando están presentes, uno o más rellenos o aglutinantes preferiblemente están presentes en una cantidad entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 40 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta magnética de secado oxidativo.
- Las tintas magnéticas de secado oxidativo que se describen en la presente además pueden comprender una o más ceras preferiblemente seleccionadas del grupo que consiste en ceras sintéticas, ceras de petróleo y ceras naturales. Preferiblemente la una o más ceras se seleccionan del grupo que consiste en ceras microcristalinas, ceras parafínicas, ceras de polietileno, ceras fluorocarbono, ceras de politetrafluoroetileno, ceras de Fischer-Tropsch, fluidos de siliconas, ceras de abejas, ceras de candelilla, ceras montana, ceras de carnauba y mezclas de los mismos. Cuando están presentes, una o más ceras preferiblemente están presentes en una cantidad entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 15 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta de secado oxidativo.
- Las tintas magnéticas de secado oxidativo que se describen en la presente además pueden comprender uno o más marcadores forenses y/o una o más etiquetas.
- Las tintas magnéticas de secado oxidativo que se describen en la presente además pueden comprender uno o más aditivos que incluyen sin limitación compuestos y materiales que se usan para ajustar los parámetros físicos, reológicos y químicos de la composición tales como la viscosidad (por ejemplo solventes, diluyentes y tensioactivos), la consistencia (por ejemplo agentes antiensamamiento, rellenos y plastificantes), las propiedades espumantes (por ejemplo agentes antiespumantes), estabilidad a UV (fotoestabilizantes) y propiedades de adhesión, etc. Los aditivos que se describen en la presente pueden estar presentes en las tintas magnéticas de secado oxidativo descritas en la presente en cantidades y en formas conocidas en el arte, incluyendo en la forma de los llamados nanomateriales en donde por lo menos una de las dimensiones de las partículas está en el rango entre 1 y 1000 nm.
- La presente invención además provee métodos para producir las tintas magnéticas de secado oxidativo que se describen en la presente y tintas magnéticas de secado oxidativo obtenidas de las mismas. El método comprende un paso de dispersar, mezclar y/o molar la al menos una laca de secado oxidativo descrita en la presente, las partículas de pigmento Core-Shell, el uno o más estabilizantes y el uno o más aditivos cuando están presentes para formar de esta manera composiciones viscosas.
- Las tintas magnéticas de secado oxidativo que se describen en la presente son particularmente adecuadas para ser aplicadas mediante un procesos de impresión por calcografía sobre un sustrato, en particular las tintas magnéticas de secado oxidativo que se describen en la presente son particularmente adecuadas para ser aplicadas mediante procesos de impresión por calcografía sobre un sustrato de manera de generar un rasgo de seguridad.
- Los sustratos adecuados para la presente invención incluyen sin limitación papeles y otros materiales fibrosos tales como celulosa, materiales que contienen papel, sustratos de plástico o poliméricos, materiales compuestos, metales o materiales metalizados, vidrios, cerámicas y combinaciones de los mismos. Los ejemplos típicos de sustratos plásticos o poliméricos son sustratos hechos de polipropileno (PP), polietileno (PE), policarbonato (PC), cloruro de polivinilo (PVC) y tereftalato de polietileno (PET). Los ejemplos típicos de materiales compuestos incluyen sin limitación estructuras multicapa o laminados de papel y por lo menos un material plástico o polimérico tales como aquellos descritos precedentemente así como fibras plásticas y/o poliméricas incorporadas en un material semejante a un papel o fibroso tales como aquellos descritos precedentemente. Con el objetivo de aumentar adicionalmente el nivel de seguridad y la resistencia contra la falsificación y la reproducción ilegal de documentos de seguridad, el sustrato puede contener marcas de agua, hilos de seguridad, fibras, planchetes, compuestos luminiscentes, ventanas, películas delgadas, calcomanías, recubrimientos y combinaciones de los mismos.
- En la presente también se describen rasgos de seguridad hechos con tinta magnética de secado oxidativo que se describe en la presente y documentos de seguridad que comprenden uno o más de dichos rasgos de seguridad. En la presente también se describen usos de los rasgos de seguridad que se describen en la presente para la

protección de un documento de seguridad contra el fraude o reproducción ilegal.

5 En la presente también se describen métodos para producir un rasgo de seguridad y rasgos de seguridad obtenidos de los mismos. El método que se describe en la presente comprende un paso a) de aplicar mediante un proceso de impresión por calcografía la tinta magnética de secado oxidativo que se describe en la presente sobre un sustrato tales como aquellas descritas en la presente. El método preferiblemente además comprende un paso b) de secado de la tinta magnética de secado oxidativo que se describe en la presente en presencia de aire para formar una capa o recubrimiento sobre el sustrato en donde el mencionado paso de secado se realiza después del paso a). El paso b) de secado de la tinta magnética de secado oxidativo descrito puede realizarse en presencia de aire caliente, con 10 una fuente de infrarrojo o cualquier combinación de aire caliente y una fuente de infrarrojo para disminuir el tiempo de secado de las mencionadas tintas.

15 La impresión por calcografía se refiere a un método de impresión usado en particular en el campo de la impresión de documentos de seguridad. En un proceso industrial de impresión por calcografía, se provee un cilindro con tinta que rota de acero inoxidable que porta una placa grabada con un patrón o imagen a imprimir mediante uno o una pluralidad de cilindros de tinta selectivos (o cilindros matriz), estando cada cilindro de tinta selectivo cargado con tinta en al menos un color correspondiente a los rasgos. Posteriormente al paso de colocación de la tinta, el proceso de impresión por calcografía involucra el paso de eliminación de cualquier exceso de tinta presente en la superficie del dispositivo de impresión por calcografía, en donde el mencionado paso que se realiza usa un papel o una tela ("calicó") o un rollo polimérico ("cilindro de eliminación"). Posteriormente, la placa se pone en contacto con un 20 sustrato tal como aquellos descritos en la presente, en forma de hoja o en forma de banda de papel, y la tinta se transfiere por presión de los grabados del dispositivo de impresión por calcografía al sustrato a imprimir formando un rasgo de seguridad grueso sobre el sustrato.

25 El paso de aplicación mediante un proceso de impresión por calcografía de la tinta magnética de secado oxidativo que se describe en la presente sobre un sustrato tales como aquellos que se describen en la presente típicamente se realiza con una placa de calcografía que tiene zonas de diferentes profundidad de grabado tal que dé como resultado un rasgo de seguridad que tiene zonas impresas de diferentes niveles de señal magnética.

30 En la presente también se describen rasgos de seguridad hechos con tinta magnética de secado oxidativo descrita en la presente. En la presente también se describen usos de los rasgos de seguridad que se describen en la presente para la protección de un documento de seguridad contra el fraude o la reproducción ilegal.

35 De acuerdo con una forma de realización, la tinta magnética de secado oxidativo que se describe en la presente puede usarse para producir un rasgo de seguridad en la forma de un código magnético para un hilo o líneas de seguridad, en donde el mencionado código magnético comprende áreas magnéticas no adyacentes hechas con la tinta magnética de secado oxidativo que se describe en la presente y áreas libres de la mencionada tinta, en donde ambas áreas están dispuestas a lo largo de una dirección predeterminada que se extiende en dirección longitudinal del hilo o línea de seguridad. Los códigos magnéticos pueden usarse como elementos de seguridad para 40 incorporarlos en o sobre los documentos de seguridad a proteger contra la falsificación o la reproducción ilegal y para autenticarlos. En una forma de realización, las áreas magnéticas están dispuestas como bandas que se extienden a lo largo de la línea o hilo y están espaciadas en dirección longitudinal del hilo o línea de seguridad, con el espaciado formando bandas libres de tinta magnética de secado oxidativo. Las áreas magnéticas del código magnético sirven para almacenar información para la lectura, decodificación o reconocimiento automático mediante 45 un dispositivo que detecta variaciones magnéticas en el hilo o línea de seguridad.

50 En la presente también se describen documentos de seguridad que comprenden uno o más rasgos de seguridad hechos con tinta magnética de secado oxidativo que se describe en la presente tal como aquellos descritos en la presente.

55 El término "documento de seguridad" se refiere a un documento que tiene un valor tal como hacerlos potencialmente susceptibles de intentos de falsificación o reproducción ilegal y que usualmente está protegido contra la falsificación o fraude mediante uno o más rasgos de seguridad. Los ejemplos de documentos de seguridad incluyen sin limitación documentos de valor y bienes comerciales de valor. Los ejemplos típicos de documentos de valor incluyen sin limitación billetes, escrituras, recibos, cheques, cupones, estampillas fiscales y precintas fiscales, acuerdos y similares, documentos de identidad tales como pasaportes, tarjetas de identidad, visas, tarjetas de bancos, tarjetas de crédito, tarjetas de transacciones, documentos de acceso, identificaciones de seguridad, boletos de entradas, boletos de transporte o títulos, y similares.

60 El término "bien comercial de valor" se refiere a un material de envasado, en particular para la industria farmacéutica, cosmética, electrónica o alimenticia que pueden comprender uno o más rasgos de seguridad con el objetivo de garantizar que el contenido del envase es genuino, como por ejemplo fármacos genuinos. El ejemplo de estos materiales de envasado incluye sin limitación etiquetas tales como etiquetas de marcas de autenticación, 65 estampilla de impuestos, etiquetas y sellos de evidencia de sabotaje.

El documento de seguridad que se describe en la presente además puede comprender una o más capas adicionales

o recubrimientos por debajo o por encima del rasgo de seguridad hecho con la tinta magnética de secado oxidativo descrita en la presente. Si la adhesión entre el sustrato y el rasgo de seguridad que se describe en la presente es insuficiente, por ejemplo, debido al material sustrato, una superficie irregular o una superficie no homogénea, podría aplicarse una capa, recubrimiento o una imprimación adicional entre el sustrato y el rasgo de seguridad tal como es conocido para aquellos con experiencia en el arte.

Con el objetivo de aumentar la durabilidad mediante resistencia contra la suciedad o químicos y la limpieza y por lo tanto la vida de circulación de los documentos de seguridad, puede aplicarse una o más capas protectoras sobre el uno o más rasgos de seguridad descritos en la presente. Cuando están presentes, una o más capas protectoras típicamente están hechas de lacas protectoras que pueden ser transparentes o levemente coloreadas o con tinte y pueden ser más o menos brillantes. Las lacas protectoras pueden ser composiciones que se curan con radiación, composiciones de secado térmico o cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, la una o más capas protectoras están hechas de composiciones que se curan por radiación, más preferiblemente que se curan con UV-Vis.

EJEMPLOS

La presente invención se describe aquí con mayor detalle con referencia a los ejemplos no limitantes. Los ejemplos más adelante proveen grandes detalles sobre el uso del uno o más compuestos de benzotriazol de fórmula (I) que se describen en la presente como estabilizantes para las tintas magnéticas de secado oxidativo para impresión por calcografía (Ejemplos E1-E3) en comparación con tintas que comprenden diferentes estabilizantes (C1-C4) o que carecen de un estabilizante (C0a, C0b y C0c).

La cantidad de los estabilizantes, las partículas de pigmento Core-Shell, los pigmentos coloreados, los secadores y rellenos se mantuvieron constantes para todos los datos experimentales.

Tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía (Tablas 1a, 1b y 1c)

Las tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía (E1a, E1b, E1c, E2, E3, C0a, C0b, C0c, C1, C2 y C3) comprenden partículas de pigmento Core-Shell, en donde las mencionadas partículas de pigmento Core-Shell se prepararon mediante un proceso de dos pasos:

1) Recubrimiento con TiO₂

Se preparó hierro recubierto con TiO₂ por dispersión de 80 g de partículas de hierro (sintetizado a partir de hierro carbonilo, d₅₀ entre 1 y 10 µm) en 2 L de solución de etanol anhidro que comprende 1,2 ml de Lutensol® ON 50 0,4 M (BASF). Después de aproximadamente 15 minutos de agitación vigorosa, se agregaron 2,4 ml de isopropóxido de titanio (TTIP, Sigma Aldrich). La reacción se agitó bajo nitrógeno a temperatura ambiente durante aproximadamente dos horas y se agitó a temperatura ambiente una noche al aire.

2) Recubrimiento con plata

Se dispersaron 70 g de las partículas de hierro recubierto con TiO₂ obtenido durante el primer paso en 280 ml de agua destilada. Se agregaron 1000 ml de una solución de nitrato de plata (280 ml de hidróxido de amonio 28 % en peso y 720 ml de nitrato de plata (8,7 % en peso, Fisher)) por goteo a 70°C con agitación vigorosa. Después de una hora adicional de agitación a 70°C, se agregaron 280 ml de una solución de D-glucosa (28 % en peso, Acros). El precipitado amarillo obtenido de tal manera se dejó enfriar hasta temperatura ambiente con agitación, se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 80°C durante aproximadamente 16 horas de manera de obtener las partículas de hierro recubiertas con plata que tienen una forma esférica y que tienen un valor de d₅₀ entre 1 y 12 µm.

Las tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía (E1a, E1b, E1c, E2, E3, C0a, C0b, C0c, C1, C2 y C3) se prepararon por mezclado vigoroso de los compuestos enumerados en la Tabla 1a, 1b, y 1c, respectivamente, a mano con una espátula hasta que estuviesen visualmente homogéneos. Las tintas viscosas resultantes se molieron en forma independiente en un molino de tres rodillos (Bühler 200 SDV) en dos pasadas (primera pasada a 6 bares y la segunda pasada a 12 bares).

La viscosidad de las tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía obtenidas de tal manera se midió en un reómetro rotacional Haake Roto Visco 1 (40°C y 1000 s⁻¹, C20-0,5°, cono de placa de 20 mm, truncado a 25 µm). Los valores de la viscosidad se proveen en la Tabla 1a, 1 y 1c.

Preparación de las muestras reducidas

Con el objetivo de simular una capa impresa por calcografía, se depositó una gota de aproximadamente 0,2 g de cada tinta magnética de secado oxidativo para calcografía descrita en las Tablas 1a, 1b y 1c sobre una pieza de 14,7 cm x 10,5 cm de papel offset estándar (120 µm de espesor, proveedor: Jeco Print Sàrl). Se realizó una prueba de tinta por barrido de cada una de las tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía descritas en las

Tablas 1a, 1b y 1c usando un cuchillo de hoja ancha para pruebas de tintas con una leve presión de la mano para formar una capa de tinta de aproximadamente 8 cm de longitud, 2 cm de ancho y entre 40 y 60 µm de espesor.

Curado natural

5 Las muestras de prueba se dejaron secar en la oscuridad durante siete días, luego se midió el valor L*a*b* (CIELAB 1976) y la reflectancia en NIR para la capa de tinta sobre la pieza de papel offset estándar como se describió precedentemente. Las muestras de prueba se almacenaron posteriormente en la oscuridad durante diez semanas en condiciones estándares (22°C, 30% RH), en una atmósfera normal. Las medidas de los valores L*a*b* (CIELAB 10 1976) y de las reflectancias en NIR se realizaron de manera de obtener los mencionados datos para cada muestra de prueba después del curado. Los datos “después del curado” se compararon con los datos “antes del curado”, y el cambio debido al curado natural se expresó como ΔE* (CIELAB 1976) y una diferencia en la reflectancia en NIR como ΔR.

15 Curado acelerado

Las muestras de prueba se dejaron secar en la oscuridad durante siete días, luego se midió el valor L*a*b* (CIELAB 1976) y la reflectancia en NIR. Las muestras de prueba luego se almacenaron en la oscuridad durante siete días en un desecador sobre una solución de sulfuro de sodio saturado (28,7 % en peso de Na₂S, Fluka 71975, Sigma Aldrich) a temperatura ambiente (22°C, entre 50 y 60% de RH). Las medidas de los valores de L*a*b* y de reflectancias en NIR se realizaron de manera de obtener los datos mencionados para cada muestras de prueba 20 después del curado acelerado. Los datos de “después del curado” se compararon con los datos “antes del curado”, y el cambio debido al curado acelerado se expresó como ΔE* (CIELAB 1976) y una diferencia en la reflectancia en NIR como ΔR.

25 Preparación de las muestras impresas por calcografía

Las tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía descritas en las Tablas 1a, 1b y 1c se aplicaron en forma independiente mediante un proceso de impresión usando una prensa para pruebas por calcografía ORMAG. Las 30 tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía se aplicaron en forma independiente en la placa de calcografía con un rodillo manual de polímero y cualquier exceso de tinta se eliminó manualmente con papel. La impresión se llevó a cabo con una placa de impresión (temperatura de 65°C) sobre un sustrato de papel de algodón estándar usado para aplicaciones de billetes (Louisenthal). La placa de calcografía usada para imprimir los ejemplos estaba compuesta por un conjunto de grabados de diferentes profundidades (entre aproximadamente 20 µm y 35 aproximadamente 100 µm) y anchos (entre aproximadamente 60 µm y aproximadamente 500 µm), grabada con una forma de “U”, de manera de simular una imagen impresa por calcografía en un billete.

Para cada ejemplo, se imprimió una muestra de la imagen de acuerdo con el método descrito precedentemente. Las 40 muestras se mantuvieron 24 horas a 22°C y 50% de RH bajo 3 kg de presión para simular una pila de sustratos impresos. Una pieza blanca del mismo sustrato se aplicó posteriormente sobre la muestra de la imagen y el montaje formado de esta manera se sometió a una contrapresión de 3,4 bares a 80°C con la misma prensa de prueba para Calcografía ORMAG. La muestra de imagen y la pieza blanca se separaron y la pieza blanca se revisó para estudiar la transferencia de tinta con el objetivo de evaluar el rendimiento de secado como se describe más adelante.

45 Resultados de tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía (Tablas 1a, 1b y 1c)

A) Estabilidad de propiedades ópticas en visible: valores ΔE* (CIELAB 1976)

50 La diferencia de color visible entre las muestras de prueba de las tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía descritas en las Tablas 1a, 1b y 1c antes y después del curado de acuerdo con los métodos que se describen en la presente se expresa como ΔE* CIELAB (1976). Los valores CIELAB (1976) se midieron con un espectrofotómetro DC 45 de Datacolor (geometría de la medida: 45/0°; analizador espectral: gradilla holográfica de canal dual registrada. Arreglo lineal de 256 fotodiodos usado para los canales de referencia y de la muestra; fuente de luz: iluminación con LED de ancho de banda total).

55 Se calcularon los valores ΔE* para cada muestras de prueba antes y después del curado de acuerdo con la siguiente ecuación:

60
$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} =$$

$$[(L^*(\text{muestra después del curado}) - L^*(\text{muestra antes del curado}))^2 + (a^*(\text{muestra después del curado}) - a^*(\text{muestra antes del curado}))^2 + (b^*(\text{muestra después del curado}) - b^*(\text{muestra antes del curado}))^2]^{1/2}$$
, en donde
 ΔL* es la diferencia de claridad
 Δa* es la diferencia rojo/verde
 Δb* es la diferencia azul/amarillo

65 Para cada muestra, se midieron tres puntos individuales antes y después del curado. Los valores ΔE* que se

describen en la Tabla 1a, 1b y 1c corresponden a un valor promedio de las tres medidas.

Los valores de ΔE^* más grandes indican una desviación mayor entre el color de la muestra antes del curado y después del curado.

5

B) Estabilidad de la reflectancia en NIR: ΔR a 850 nm

Se midieron las reflectancias en NIR en una pieza de papel offset estándar como se describió precedentemente usando el DC 45 de Datacolor a 850 nm. La diferencia en la reflectancia entre las muestras de prueba de las tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía descritas en las Tablas 1a, 1b y 1c antes del curado y después del curado se determinó como ΔR . La reflectancia del 100% se midió usando el estándar interno del dispositivo.

10

Para cada muestra, se midieron tres puntos individuales antes y después del curado. Los valores de ΔR detallados en la Tabla 1a, 1b y 1c corresponden a un valor promedio de las tres medidas.

15

C) Rendimiento de secado (relativo a C0a/C0b/C0c)

El rendimiento de secado de las tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía descritas en las Tablas 1a, 1b y 1c se llevó a cabo en las muestras impresas con una prensa para pruebas con una prensa para pruebas por calcografía ORMAG como se describió precedentemente.

20

Para cada ejemplo, se hizo un escaneo de la pieza blanca preparada de acuerdo con el método descrito precedentemente usando un escáner Epson 7680 Pro color, en modo RGB (8-bit por canal de color) con una resolución de 600dpi, para obtener un archivo no comprimido *.tif. Cada escaneo se abrió con Photoshop CS 6.

25

El número de píxeles transferido de la muestra de imagen a la pieza blanca se determinó usando el siguiente método: la varita mágica (configuración: muestra puntual, sin anti-alias, sin contiguo) se ajustó a 32 % de tolerancia, y se seleccionó una posición en la que no se produjo transferencia de tinta (correspondiente a casi completamente blanco). Luego se aplicó "Seleccionar" e "invertir" para obtener una selección que contenga solamente los píxeles transferidos. Finalmente, se determinó el número de píxeles transferidos usando el histograma.

30

Para cada escaneo, se repitió la secuencia tres veces, comenzando al azar en diferentes posiciones (completamente blanco) de la pieza blanca, y se calculó un valor promedio de los píxeles transferidos (precisión final: $\pm 5\%$). El número promedio de los píxeles transferidos para cada uno de los ejemplos E1, E2, E3, E4, C1, C2, y C3 se comparó con el número promedio de los píxeles transferidos de la referencia (C0a, C0b y C0c) y se mostró como una diferencia en % ($\Delta\%$) en las Tablas 1a, 1b y 1c. Esto indicó el rendimiento de secado de cada tinta magnética de secado oxidativo para calcografía de las Tablas 1a, 1b y 1c por comparación con la referencia (C0a, C0b y C0c). Cuanto mayor la diferencia en % en comparación con la referencia, peor el rendimiento de secado de la tinta.

35

D) Rendimiento de secado (en relación a la muestras seca C0c)

El número promedio de píxeles transferidos como se midió precedentemente se comparó con el número de píxeles de una muestra completamente seca (condiciones de secado: una semana a temperatura ambiente). Esta muestra se imprimió usando la misma tinta que C0c (Tabla 1c), usando el método de impresión descrito precedentemente, y se escaneó usando el método descrito precedentemente. El número promedio de píxeles transferidos para cada uno de los ejemplos C0a, C0b, C0c, E1, E2, E3, E4, C1, C2, y C3 se comparó con el número de píxeles de la muestra completamente seca usando la siguiente fórmula:

45

$$\frac{\text{Píxeles en la muestra seca} - \text{píxeles transferidos}}{\text{Píxeles en la muestra seca}} * 100$$

50

Esto indicó el rendimiento de secado absoluto de cada tinta magnética de secado oxidativo para calcografía de las Tablas 1a, 1b y 1c. Cuanto mayor es el valor en % comparado con la muestra completamente seca, mejor el rendimiento de secado de la tinta. El rendimiento se consideró como "excelente" cuando el valor en % excedió el 95%, se consideró como "bueno" cuando el valor en % estuvo comprendido entre 90% y 95%, y se consideró como "suficiente" cuando el valor en % estuvo comprendido entre 85% y 90%. Todos los valores por debajo de 85% fueron considerados como "insuficientes".

55

Tabla 1a

60

		E1a	E2	C0a	C1
	Ingredientes	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
└	Resina fenólica (laca)	14,9	14,9	14,9	14,9

Resina alquídica (aglutinante)	41,8	41,8	41,8	41,8
CaCO ₃ (relleno)	18,4	18,4	20,4	18,4
Partículas de pigmento Core-Shell	12	12	12	12
Pigmento amarillo 174	5	5	5	5
Cera de carnauba	4,7	4,7	4,7	4,7
Co-octoato (contenido de metal 12 % en peso) (secador)	0,2	0,2	0,2	0,2
Mn-octoato (contenido de metal 8 % en peso) (secador)	1	1	1	1
Estabilizante (véase la estructura en la Tabla 2)	2 (I1)	2 (I2)	0	2 (I3)
Viscosidad [Pas]	4,3	4,2	4,3	3,5
Estabilidad ^a de propiedades ópticas en visible, ΔE^*	4	5	16	10
Estabilidad ^a de reflectancia en NIR, ΔR a 850 nm	5	6	10	6
Estabilidad ^b de propiedades ópticas en visible, ΔE^*	4	4	44	13
Estabilidad ^b de reflectancia en NIR, ΔR a 850 nm	0	-8	13	9
Rendimiento de secado, píxeles transferidos	81142	19346	51822	37485
$\Delta\%$ de reflectancia (C0a)	+57%	-63%	0%	-28%
Rendimiento de secado absoluto %	85%	94%	90%	93%
	suficiente	bueno	bueno	bueno

^a curado normal, ^b curado acelerado

5 Como puede verse en la Tabla 1a, las tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía comprenden uno o más compuestos de benzotriazol de fórmula (I) como estabilizantes (E1a, E2) exhibieron una estabilidad mejorada de las propiedades ópticas en el visible (ΔE^*) no solo después de diez semanas de curado normal sino también después de una semana de curado acelerado en una atmósfera de Na₂S, en comparación con la tinta magnética de secado oxidativo para calcografía que carece de los mencionados compuestos (C0a). La tinta magnética de secado oxidativo para calcografía comparativa que comprende un estabilizante diferente de la fórmula (I) (C1) no exhibió una clara estabilidad mejorada en comparación con la tinta carece de un estabilizador (C0a).

10 E1a y E2 consisten en tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía que exhiben un rendimiento suficiente a bueno a la vez que tienen propiedades ópticas mejoradas en el visible y en el NIR.

Tabla 1b

Ingredientes	E1b	E3	C0b	C2
	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Laca fenólica (laca)	14,9	14,9	14,9	14,9
Resina alquídica (aglutinante)	29,3	29,3	29,3	29,3
Resina alquídica de alto peso molecular (aglutinante)	12,5	12,5	12,5	12,5
CaCO ₃ (relleno)	18,4	18,4	20,4	18,4
Partículas de pigmento Core-Shell	12	12	12	12
Pigmento amarillo 174	5	5	5	5
Cera de carnauba	4,7	4,7	4,7	4,7
Co-octoato (contenido de metal 12 % en peso) (secador)	0,2	0,2	0,2	0,2
Mn-octoato (contenido de metal 8 % en peso) (secador)	1	1	1	1
Estabilizante (véase la estructura en la Tabla 2)	2 (I1)	2 (I4)	0	2 (I5)
Viscosidad [Pas]	9,9	9,3	9,6	8,0
Estabilidad ^a de propiedades ópticas en visible, ΔE^*	3	4	14	23
Estabilidad ^a de reflectancia en NIR reflectancia, ΔR a 850 nm	-3	2	13	17

Estabilidad ^b de propiedades ópticas en visible, ΔE^*	1	1	30	24
Estabilidad ^b de reflectancia en NIR reflectancia, ΔR a 850 nm	-2	2	5	6
Rendimiento de secado, píxeles transferidos	31128	16642	19541	138524
$\Delta\%$ de referencia (C0b)	+59%	-15%	0%	+609%
Rendimiento de secado absoluto %	94%	97%	96%	74%
	bueno	excelente	excelente	insuficiente

^a curado normal, ^b curado acelerado

5 Como puede verse en la Tabla 1b, las tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía que comprenden uno o más compuestos de benzotriazol de fórmula (I) como estabilizantes (E1b, E3) exhibieron una estabilidad mejorada de las propiedades ópticas en el visible (ΔE^*) no solo después de diez semanas de curado normal sino también después de una semana de curado acelerado en una atmósfera de Na₂S, en comparación con la tinta magnética de secado oxidativo para calcografía que carece de los mencionados compuestos (C0b). La tinta magnética de secado oxidativo para calcografía comparativa que comprende un estabilizador diferente de la fórmula (I) (C2) no exhibió ninguna estabilidad mejorada en comparación con la tinta que carece de un estabilizador (C0b).

10 E1b y E3 consisten en tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía que exhiben rendimiento de secado de bueno a excelente a la vez que tienen propiedades ópticas mejoradas en el visible y el NIR.

Tabla 1c

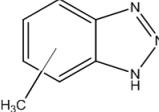
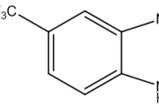
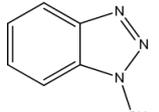
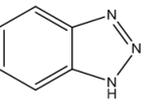
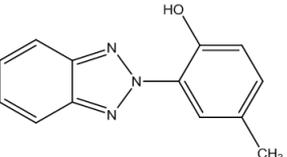
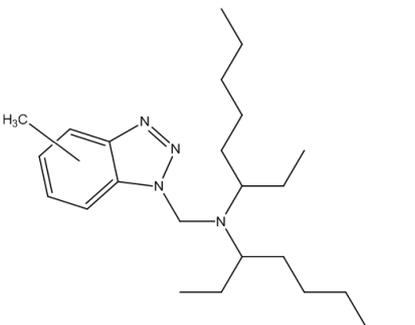
	E1c	C0c	C3	C4
Ingredientes	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Laca fenólica (laca)	13,1	13,1	13,1	13,1
Resina alquídica (aglutinante)	26,9	26,9	26,9	26,9
Resina alquídica de alto peso molecular (aglutinante)	16,7	16,7	16,7	16,7
CaCO ₃ (relleno)	18,4	20,4	18,4	18,4
Partículas de pigmento Core-Shell	12	12	12	12
Pigmento amarillo 174	5	5	5	5
Cera de carnauba	4,7	4,7	4,7	4,7
Co-octoato (contenido de metal 12 % en peso) (secador)	0,2	0,2	0,2	0,2
Mn-octoato (contenido de metal 8 % en peso) (secador)	1	1	1	1
Estabilizante (véase la estructura en la Tabla 2)	2 (11)	0	2 (16)	2 (17)
Viscosidad [Pas]	10,2	9,6	8,9	10,6
Estabilidad ^a de propiedades ópticas en visible, ΔE^*	7	20	16	10
Estabilidad ^a de reflectancia en NIR, ΔR a 850 nm	9	16	20	16
Estabilidad ^b de propiedades ópticas en visible, ΔE^*	7	24	12	10
Estabilidad ^b de reflectancia en NIR, ΔR a 850 nm	8	25	14	17
Rendimiento de secado, píxeles transferidos	53171	53720	64471	143402
$\Delta\%$ de referencia (C0c)	-1%	0%	+21%	+170%
Rendimiento de secado absoluto %	90%	90%	88%	78%
	bueno	bueno	suficiente	insuficiente

15 ^a curado normal, ^b curado acelerado

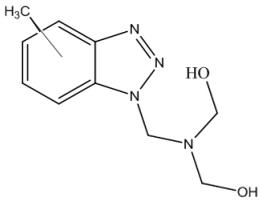
5 Como puede verse en la Tabla 1c, la tinta magnética de secado oxidativo para calcografía que comprenden uno o más compuestos de benzotriazol de fórmula (I) como estabilizantes (E1c) exhibieron una estabilidad mejorada de las propiedades ópticas en el visible (ΔE^*) no solo después de diez semanas de curado normal sino también después de una semana de curado acelerado en una atmósfera de Na_2S , en comparación con la tinta magnética de secado oxidativo para calcografía que carece de los mencionados compuestos (C0c). Las tintas magnéticas de secado oxidativo para calcografía comparativa que comprende un estabilizador diferente de la fórmula (I) (C3 y C4) no exhibieron una clara estabilidad mejorada en comparación con la tinta que carece de un estabilizador (C0c).

10 E1c consiste en una tinta magnética de secado oxidativo para calcografía que exhibe buen rendimiento de secado a la vez que tiene propiedades ópticas mejoradas en el visible y en el NIR.

Tabla 2

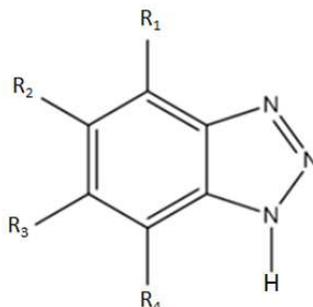
Estabilizante	Estructura	CAS	Nombre comercial	Proveedor
I1		29385-43-1	Wintrol® TPF	Wincom
I2		1548-67-0	5-(trifluorometil)-1H-1,2,3-benzotriazol	ABCR
I3		13351-73-0	1-metil-1,2,3-benzotriazol	ABCR
I4		95-14-7	Preventol® BZT	Lanxess
I5		2440-22-4	Tinuvin® P	BASF
I6		25-75% 80584-90-3 y 25-75% 80595-74-0	Cobratec® 122	Raschig

ES 2 791 314 T3

17	 <p>The chemical structure shows a benzotriazole ring system. The benzene ring is substituted with a methyl group (H₃C) at the 4-position. The nitrogen at the 1-position of the benzotriazole is connected to a 2-hydroxyethyl group (-CH₂-CH₂-OH).</p>	<p>46% 80584-88-9, 30% 80584-89-0, y 20% de agua</p>	Cobratec® 178	Raschig
----	--	--	---------------	---------

REIVINDICACIONES

1. Una tinta magnética de secado oxidativo para la impresión por calcografía en un sustrato, en donde la tinta magnética de secado oxidativo tiene una viscosidad en el rango de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 60 Pa s a 40°C y 1000 s⁻¹ y comprende a) por lo menos una laca de secado oxidativo, b) una pluralidad de partículas de pigmento Core-Shell que comprenden un núcleo magnético y una capa externa compuesta por plata y c) uno o más estabilizantes seleccionados de compuestos de benzotriazol que tienen la fórmula (I)



(I)

en donde

R₁-R₄ pueden ser iguales o pueden ser diferentes y se seleccionan en forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilos C₁-C₄ lineales, alquilos C₃-C₄ ramificados, haloalquilos C₁-C₄ lineales, y haloalquilos C₃-C₄ ramificados.

2. La tinta magnética de secado oxidativo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R₁-R₄ pueden ser iguales o pueden ser diferentes y se seleccionan en forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilos C₁-C₂ lineales, y haloalquilos C₁-C₂ lineales.

3. La tinta magnética de secado oxidativo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas de pigmento Core-Shell comprenden

un núcleo magnético rodeado por una primera capa compuesta por uno o más materiales inorgánicos y la capa externa compuesta por plata; o

un núcleo magnético rodeado por una primera capa compuesta por uno o más materiales orgánicos y la capa externa compuesta por plata.

4. La tinta magnética de secado oxidativo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el núcleo magnético está compuesto por uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en hierro, Fe₂O₃ y Fe₃O₄ y mezclas o combinaciones de los mismos, y/o el uno o más materiales inorgánicos se seleccionan del grupo que consiste en metales seleccionados del grupo que consiste en plata, aluminio, níquel, paladio, platino, cobre, oro, rodio, cinc, iridio y sus aleaciones; óxidos de metales y sulfuros de metales y/o el uno o más materiales orgánicos se seleccionan del grupo que consiste en poliacrilatos, poliestirenos, parilenos, alcoxisilanos y mezclas de los mismos.

5. La tinta magnética de secado oxidativo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas de pigmento Core-Shell están presentes en una cantidad entre aproximadamente 3 y aproximadamente 70 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta magnética de secado oxidativo.

6. La tinta magnética de secado oxidativo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el uno o más compuestos de benzotriazol están presentes en una cantidad entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 20 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta magnética de secado oxidativo.

7. La tinta magnética de secado oxidativo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una o más ceras, preferiblemente en una cantidad entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 15 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta magnética de secado oxidativo.

8. La tinta magnética de secado oxidativo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además uno o más secadores, preferiblemente en una cantidad entre aproximadamente 0,01 y

ES 2 791 314 T3

aproximadamente 10 % en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la tinta magnética de secado oxidativo.

- 5 9. Un proceso para producir la tinta magnética de secado oxidativo mencionada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende un paso de dispersar, mezclar y/o moler la al menos una laca de secado oxidativo con la pluralidad de partículas de pigmento Core-Shell que comprenden un núcleo magnético y una capa externa compuesta por plata y el uno o más estabilizantes seleccionados de compuestos de benzotriazol que tienen la fórmula (I).
- 10 10. Un rasgo de seguridad comprende una capa o recubrimiento hecho con la tinta magnética de secado oxidativo mencionado en cualquiera de la reivindicaciones 1 a 9.
- 15 11. Un documento de seguridad que comprende un sustrato y uno o más rasgos de seguridad mencionados en la reivindicación 10.
- 20 12. Un proceso para producir un documento de seguridad, que comprende un paso de a) aplicar mediante un proceso de impresión por calcografía la tinta magnética de secado oxidativo mencionada en cualquiera de la reivindicaciones 1 a 8 sobre un sustrato.
- 25 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende además un paso de b) secar la tinta magnética de secado oxidativo en presencia de aire de manera de formar una capa o recubrimiento sobre el sustrato, en donde el paso de secado se realiza luego del paso a).
14. Un uso de uno o más compuestos de benzotriazol mencionados en la reivindicación 1 o 2 como estabilizantes en una tinta magnética de secado oxidativo para la impresión por calcografía mencionada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.