

Clarke, Mod

COLOMBI

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-145269-00004-0000

Fecha: 2013-01-11 16:07:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 36

No. 13-004852-00000-0000

Fecha: 2013-01-11 16:07:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 36

P-3626

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: Expediente No. 09.145.269A

Solicitud de patente a nombre de **SICPA HOLDING S.A.**

Yo, DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la sociedad **SICPA HOLDING S.A.**, domiciliada en Prilly, Suiza, solicitante de la patente de la referencia, me permito manifestar:

1. Con fundamento en la facultad que confiere el artículo 36 de la Decisión 486 al solicitante para dividir en dos o más solicitudes fraccionarias, en cualquier momento del trámite, me permito presentar:

1.1 La patente divisional A titulada: **TINTA PARA HUECOGRABADO CON SECANTE DE VANADIO**, cuya memoria descriptiva, reivindicaciones y resumen corresponden a las mismas de la solicitud CO 09-145269 como fueron originalmente presentadas.

Para este efecto acompaño la siguiente documentación:

a) Resumen, descripción y capítulos reivindicatorios correspondientes, la memoria descriptiva que explica, ilustra y sustenta las reivindicaciones, la cual se encuentra en el expediente No. 09-145269.

P-3626

Clarke, Mod

COLOMBI

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-145269-00004-0000

Fecha: 2013-01-11 16:07:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 36

No. 13-004852-00000-0000

Fecha: 2013-01-11 16:07:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 36

P-3626

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: Expediente No. 09.145.269A

Solicitud de patente a nombre de **SICPA HOLDING S.A.**

Yo, DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la sociedad **SICPA HOLDING S.A.**, domiciliada en Prilly, Suiza, solicitante de la patente de la referencia, me permito manifestar:

1. Con fundamento en la facultad que confiere el artículo 36 de la Decisión 486 al solicitante para dividir en dos o más solicitudes fraccionarias, en cualquier momento del trámite, me permito presentar:

1.1 La patente divisional A titulada: **TINTA PARA HUECOGRABADO CON SECANTE DE VANADIO**, cuya memoria descriptiva, reivindicaciones y resumen corresponden a las mismas de la solicitud CO 09-145269 como fueron originalmente presentadas.

Para este efecto acompaño la siguiente documentación:

a) Resumen, descripción y capítulos reivindicatorios correspondientes, la memoria descriptiva que explica, ilustra y sustenta las reivindicaciones, la cual se encuentra en el expediente No. 09-145269.

P-3626

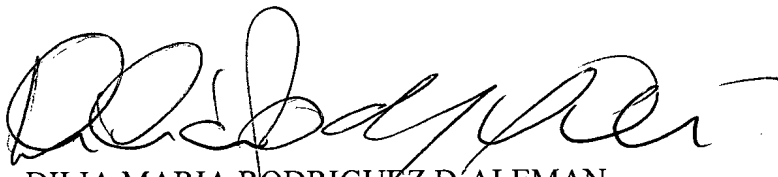
b) Copia del recibo de pago No. 13-000331 del 3 de enero de 2013 y No. 13-002451 del 10 de enero de 2013, con los cuales se cubre la tasa correspondiente a la presentación de la solicitud divisional y al excedente de tres (3) reivindicaciones.

c) Igualmente, solicito a ese Despacho tener en cuenta el poder y la cesión que obran en el expediente N° 2009-145269 de su Despacho.

1.3 Teniendo en cuenta lo establecido en el Artículo 36 de la Decisión 486, ruego a ese Despacho tener en cuenta que la solicitud divisional que ahora presento se beneficia de la fecha de presentación de prioridad de la solicitud inicial, es decir, el **09 de julio de 2007**.

2.3 De otra parte, me permito manifestar que la solicitud divisional no involucra ampliación alguna de la divulgación contenida en la solicitud inicial.

Señor Superintendente,



DILIA MARIA RODRIGUEZ D ALEMAN

C.C. 41.654.882 de Bogotá

T.P. 20824 del C.S.J.

notificaciones@clarkemodet.com.co

		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO No. 09-145269- -00004-0000 Fecha: 2013-01-11 16:07:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 523 RESPUESTA Folios: 36 Fecha: 2013-01-11 16:07:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 36 34	
DIRECCIÓN DE NUEVAS CRÉDITOS SOLICITUD FASE NACIONAL – PCT			
1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad ☒ Capítulo I ☐ Capítulo II	
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/EP2008/058520	Fecha 02 de Julio de 2008
Publicación Internacional No.		WO 2009/007288 A3	Fecha 15 de Enero de 2009
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
TINTA PARA HUECOGRABADO CON SECANTE DE VANADIO			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP) C09D 11/00		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL SICPA HOLDING S.A.		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN: Avenue de Florissant 41, CH-1008		No. TELÉFONO:	
CIUDAD: Prilly		CORREO ELECTRONICO:	
PAÍS DE RESIDENCIA: Suiza		LUGAR DE CONSTITUCIÓN: Suiza	
7	INVENTOR (ES) VER HOJA INFORMACION COMPLEMENTARIA		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
DIRECCIÓN		CIUDAD	PAÍS RESIDENCIA
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS RODRIGUEZ D'ALEMAN		NOMBRES DILIA MARIA	IDENTIFICACIÓN C.C.41.654.882 T.P.20824 CSJ
DIRECCIÓN Cra. 11 No. 86 – 53, Piso 6		No. TELÉFONO 6181088	
CIUDAD Bogotá, D.C.		CORREO ELECTRÓNICO notificaciones@clarkemodet.com.co	
PAÍS Colombia			
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
(33) PAÍS DE ORIGEN Europa		CÓDIGO PAÍS EP	(31) NÚMERO 07112020.8
			(32) FECHA AAA/MM/DD 2007/07/09 000-01

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☐ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N° 13-000331 13-002451	Fecha 03/01/2013 10/01/2013
16	FIRMA DEL APODERADO :		
 DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN C.C. 41.654.882 T.P. 20824 CSJ			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción N° de folios: 23		9. ☐ Poderes, si fuera el caso.	
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 13		10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.	
3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 29		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas	
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.	
		Universidades públicas o privadas	
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
		Entidades sin ánimo de lucro	
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.	
		☐ Hoja de información complementaria.	
		☐ Otros, especificar	
		14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.	
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.	
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.	
		17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	
		P-3626	

ANEXO INVENTORES

- 1.) **LEFEBVRE, Olivier**
(Rue César Roux 4, CH-1005 Lausanne, Suiza);
- 2.) **SCHALLER, Christophe**
(Rue de la Tour 49, CH-1867 Ollon, Suiza);
- 3.) **DEGOTT, Pierre**
(Chemin des Falaises 15, CH-1023 Crissier, Suiza);
- 4.) **MÜLLER, Edgar**
(Rue P.A. de Faucigny 7, CH-1700 Fribourg, Suiza).

TINTA PARA HUECOGRABADO CON SECANTE DE VANADIO

Campo de la invención

La invención se refiere al campo de las tintas para impresión. La misma concierne a una tinta para impresión de secado oxidativo, de base al aceite, en particular para el proceso de impresión por plancha de cobre grabada (huecograbado o *intaglio*), que comprende vanadio como agente secante, que se utiliza en combinación con un tensioactivo macromolecular aniónico.

Antecedentes de la invención

Tintas para impresión de secado oxidativo se utilizan para imprimir documentos que deben perdurar durante largo tiempo y soportar condiciones ambientales adversas, por ejemplo como es el caso del papel moneda y los documentos de identidad. El secado oxidativo es en particular útil en procesos de impresión tales como el huecograbado con plancha de cobre y en el proceso de impresión *offset*, que se basan en tintas pastosas, de base al aceite de alta viscosidad (3 Pa*s o más).

El proceso de impresión por huecograbado con plancha de cobre, que se emplea tradicionalmente para imprimir papel moneda, más frecuentemente se lleva a cabo con tintas de secado oxidativo, a base de resina alquídica. Los grupos alquídicos en la misma se seleccionan entre los ácidos grasos insaturados, derivados de aceite de lino, aceite de tung, resina de lejías celulósicas, así como de otros aceites secantes con un índice de yodo de por lo menos 100, según saben las personas con experiencia ("Drying Oils": Römpf Lexikon "Lacke und Druckfarben", 1998, p. 583; Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, Vol. 23, p. 425 y siguientes).

Las tintas antedichas deben contener un agente secante (secante), que es un catalizador de polimerización por oxidación. Después de exponer la tinta impresa al aire, el secante reacciona con el oxígeno del aire, formando radicales libres. Dichos radicales, a su vez, inician reacciones de reticulación relacionadas con la cercanía de las posiciones insaturadas (uniones dobles carbono-carbono) de los grupos alquídicos.

Tradicionalmente, dicho agente secante (secante) se selecciona entre el grupo de los *jabones metálicos*, que comprende a las sales de ácidos grasos de cadena larga con un metal polivalente, como por ejemplo cobalto, manganeso, calcio, circonio, y cerio. Las sales de dicho tipo son solubles en aceite y de esa manera son compatibles con las tintas de base al aceite en las cuales se utilizan.

El agente secante debe comprender un componente secante primario, que es un ion metálico capaz de existir, en las condiciones de la aplicación, en más de un estado de oxidación. Los iones de los elementos químicos con números 23 a 29, así como aquellos de ciertos otros elementos químicos, son potencialmente útiles como componentes secantes primarios. Los jabones de manganeso muestran una acción secante lenta, mientras que los jabones de cobalto se conocen como secantes rápidos. Comúnmente se utilizan mezclas de ambos para obtener un mejor rendimiento de secado.

Los jabones de calcio y/o circonio, así como los de cerio frecuentemente se agregan como agentes coadyuvante de secado (componentes secantes secundarios), para acelerar aún más el proceso de secado (véase DIN ISO 4619 "Trockenstoffe für Beschichtungstoffe").

Los compuestos con metales de carboxilatos que contienen alquilenóxido, fosfonatos y sulfonatos, como agentes secantes reductores del tiempo de secado para pinturas de secado oxidativo, fueron revelados en DE 4 236 697 A1 (Henkel KGaA). Cobalto, manganeso, hierro, plomo, vanadio, cerio, circonio, calcio, estroncio, bario, bismuto, cinc y estaño han sido reivindicados como componente metálico del agente secante.

Los jabones de metales tales como plomo y cinc frecuentemente han sido utilizados en el pasado como componentes del agente secante. Sin embargo, el aumento de la conciencia sobre los problemas ambiental ha llevado, a prohibir dichos metales para las aplicaciones en bienes de consumo. El uso del cobalto también podría ser prohibido en el futuro para dichas aplicaciones debido a las mismas razones.

En consecuencia, existe un fuerte interés en desarrollar sistemas secantes libres de cobalto, que puedan sustituir a los secantes que contienen cobalto que

se utilizan tradicionalmente en tintas para impresión y composiciones de recubrimiento. Sin embargo, ninguno de los sistemas secantes libres de cobalto que se revelan en el arte ha alcanzado el rendimiento de los secantes convencionales que contienen cobalto en las tintas para impresión.

EP-A-1 394 230 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.) revela un secante libre de cobalto para tintas para impresión que secan por polimerización por oxidación, que se basa en una mezcla de jabones de ácido graso con manganeso y cerio. WO-A-06/03831 del mismo solicitante revela una composición de recubrimiento donde parte del secante se reemplaza por una enzima lipooxidasas. WO-A-03/093384 (ATO B.V., Países Bajos) revela sistemas secantes basados en manganeso y/o hierro, cuya acción es acelerada por agregado de biomoléculas reductoras, como por ejemplo ácido ascórbico o sus derivados.

Un potencial sustituto del cobalto en las composiciones secantes es el vanadio. Este elemento es omnipresente y relativamente abundante en la corteza terrestre (136 ppm; elemento 19^{vo} en abundancia después del circonio, carbono y azufre, y antes del cloro, cromo y níquel), y por lo tanto no es probable que presente un problema si se utiliza en bienes de consumo. Este no es el caso del cobalto, que por un lado es un elemento de trazas esencial (29 ppm; el 30^{vo} elemento en abundancia), pero cuya concentración biodisponible debería, por otro lado, estar comprendida dentro de límites bien conocidos, ya que cualquier exceso de este elemento es tóxico para los seres vivos. El manganeso, por otro lado, es abundante y omnipresente en la corteza terrestre (1060 ppm; el 12^{vo} elemento en abundancia), de tal manera que se puede utilizar sin limitaciones ambientales.

Los compuestos de vanadio han sido utilizados como catalizadores de oxidación y se describen como agentes secantes para composiciones de recubrimiento. F.H. Rhodes et al., *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 14, No. 3, p. 222-4 (1922), y R. Swehten, *Farben-Zeitung*, 32, p. 1138-9 (1927), donde el primero un informe sobre el uso de resinatos y linolatos de vanadilo para este propósito. Los resultados informados han sido cuestionados, sin embargo, por F. Hebler, *Farben-Zeitung*, 32, p. 2077-8 (1927), donde se muestra que los compuestos de vanadio indicados tenían un desempeño

claramente inferior, en comparación con los usuales agentes secantes de cobalto y manganeso. Esta afirmación es confirmada por la histórica ausencia, hasta hoy en día, del vanadio en los agentes secantes comerciales.

En años recientes, ha vuelto a surgir el interés en los secantes de vanadio, y las pruebas de comparación llevadas a cabo por R.W. Hein, *Double Liaison Physique, Chimie et Economie des Peintures et Adhésifs*, No. 492-493, p. 31-2, mostraron que los jabones de vanadio se pueden utilizar por cierto como agentes secantes para resinas alquídicas emulsionables; las velocidades de secado para comparación informadas fueron las siguientes: Co/Mn: 5 horas; V: 12 horas; V/Mn: 8 horas; V/Co: 4 horas. Se informó que el secado también depende de la presencia de aceleradores de secado, como por ejemplo bipyridina, que se utilizó en todas las pruebas.

Recientemente, en US 6.063.841 (Link et al.; Borchers GmbH) se revelaron compuestos de vanadio especiales como agentes secantes para lacas de secado oxidativo, que contienen agua. El preferido de dichos agentes secantes son las soluciones acuosas de sales solubles en agua del ion vanadilo (VO^{2+}), por ejemplo carboxilatos de vanadilo, en particular oxalato de vanadilo, o fosfatos de vanadilo.

Aunque dichos agentes secantes se dirigen a aplicaciones en formulaciones de tinta a base de agua y no muestran ningún efecto secante en las tintas para impresión de base al aceite comunes, ahora los inventores han descubierto sorprendentemente que, sin embargo, en ciertas condiciones las sales de vanadilo (VO^{2+}) pueden reemplazar con ventaja a los secantes de cobalto en ciertos tipos de tintas para impresión de base al aceite, y que el sistema secante libre de cobalto que se obtiene como resultado aún supera en ciertos aspectos al rendimiento de los secantes a base de cobalto-manganeso clásicos.

Resumen de la invención

Los inventores han descubierto que las sales de vanadio, preferiblemente vanadio tetravalente, en la forma de ion vanadilo (VO^{2+}), se pueden utilizar como un eficiente agente secante para el secado oxidativo de una clase de tintas para impresión de base al aceite en particular, que se utilizan, entre otras cosas, para el proceso de impresión por huecogrado con plancha de cobre.

Los inventores descubrieron que las tintas para impresión de base al aceite se pueden secar con éxito con sales de vanadio, preferiblemente sales vanadilo, si dichas tintas comprenden un tensioactivo macromolecular aniónico según se revela en EP-A 0 340 163 (Amon et al.); cuyo contenido se incorpora aquí como referencia. La sal de vanadilo soluble, que puede ser sulfato de vanadilo, oxalato de vanadilo, etc., se agrega aquí a la tinta para impresión puro o en la forma de una solución que se puede mezclar con agua. Como alternativa, se puede utilizar un producto comercial equivalente, como por ejemplo Borchers® VP 9950, que contiene iones vanadilo.

Es esencial que la tinta de base al aceite comprenda un tensioactivo macromolecular aniónico con dichas características. La presencia de la sal de vanadio sola no da como resultado ningún efecto secante suficiente.

Como alternativa, un compuesto secante se puede hacer primero agregando una sal de vanadio soluble, preferiblemente una sal de vanadilo, como por ejemplo sulfato de vanadilo, oxalato de vanadilo, etc., o un producto comercial equivalente que contenga iones vanadilo, como por ejemplo Borchers® VP 9950, puro o en la forma de una solución que se puede mezclar con agua a dicho tensioactivo macromolecular aniónico, y subsiguientemente se puede agregar el compuesto secante que contiene ion vanadilo que se obtiene como resultado a la tinta para impresión.

El compuesto de vanadio también se puede agregar al tensioactivo macromolecular aniónico o a la tinta para impresión en otro estado de oxidación que no sea cuatro (es decir ion vanadilo; VO^{2+}); notablemente, se puede utilizar cualquier compuesto soluble de vanadio, con un estado de oxidación dentro del rango entre +II y +V, como por ejemplo óxido de vanadio (V) (V_2O_5), metavanadato de amonio (NH_4VO_3), VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 etc.; dichas formas eventualmente se convertirán *in situ* en el ion vanadilo, por hidrólisis y/o bajo la influencia de agentes reductores o del oxígeno del aire, respectivamente.

Preferiblemente, además del ion vanadilo, en el agente secante o en la tinta también hay presente por lo menos un catión secante adicional, como por ejemplo ion manganeso (II) (Mn^{2+}). Dicho por lo menos un catión adicional se puede

agregar al tensioactivo macromolecular aniónico o a la tinta para impresión exactamente de la misma manera que el ion vanadilo.

También se pueden agregar cationes calcio y/o circonio, entre otras cosas, como cationes coadyuvantes de secado (componentes secantes secundarios). La velocidad y eficiencia del secado se puede mejorar más mediante la presencia de los aceleradores de secado, por ejemplo según se describe en Gorkum et al., Coord. Chem. Rev. 249(2005), 1709-1726, especialmente en la página 1719-1722.

El agente secante (secante) se puede preparar por adelantado como una solución, y se puede agregar en cantidades apropiadas al tensioactivo macromolecular aniónico o a la tinta para impresión en el momento de su formulación. El solvente para formar el agente secante es preferiblemente agua o un solvente orgánico que se puede diluir con agua.

La tinta para impresión a la que se agregará el secante debería contener por lo menos un material que cure oxidativamente. Las personas con experiencia conocen dichos materiales, y los mismos pueden ser de origen natural o sintético. Los materiales de origen natural que curan oxidativamente típicos son aceite de lino, aceite de tung, resina de lejías celulósicas y otros aceites secantes con un índice de yodo de por lo menos 100. Los materiales de origen sintético que curan oxidativamente típicos son las resinas alquídicas. Las mismas típicamente se obtienen por esterificación de una mezcla que comprende uno o más ácidos carboxílicos polihídricos o derivados de ácido, como por ejemplo anhídrido maleico, los ácidos o anhídridos (orto-, iso-, tere-) ftálicos, y/o sus equivalentes hidrogenados, etc., y uno o más ácidos grasos insaturados de origen natural, con uno o más alcoholes polihídricos, como por ejemplo etilenglicol, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, etc. Los productos que se obtienen como resultado son, dependiendo de las materias primas y las condiciones de proceso, resinas más o menos viscosas, con más o menos grupos insaturados y más o menos grupos ácido carboxílico.

Además del material que cura oxidativamente, la tinta para impresión a la que se agregará el secante de acuerdo con la presente invención debe contener un tensioactivo macromolecular aniónico (AMS). Los tensioactivos

macromoleculares, que también se denominan tensioactivos poliméricos, son conocidos para las personas con experiencia (por ejemplo EP-A 0 798 320; US 5.484.895; WO-A 2004/111165). Dependiendo de las funcionalidades químicas presentes, los tensioactivos macromoleculares pueden ser aniónicos, catiónicos, o no iónicos. Típicamente, los tensioactivos macromoleculares comprenden una porción de las moléculas de polímero que tienen una afinidad por una primera fase, por ejemplo una fase hidrofóbica, y una porción de las moléculas de polímero que tiene una afinidad por una segunda fase, por ejemplo una fase hidrofílica. El polímero AMS puede ser un copolímero de bloques que contienen un bloque de unidades de monómero hidrofóbico que se repiten y un bloque de unidades de monómero hidrofílico que se repiten. El polímero AMS también puede ser un polímero injertado que contiene a polímero principal o esqueleto oligomérico, con afinidad por una primera fase, y cadenas poliméricas u oligoméricas pendientes, con afinidad por una segunda fase.

Los tensioactivos macromoleculares aniónicos de acuerdo con la presente invención que son apropiados deben ser capaces de interactuar con las sales de vanadio, para así dar como resultado una actividad secante efectiva en de las tintas de la presente invención.

Un tensioactivo macromolecular aniónico apropiado se obtiene por neutralización con bases orgánicas o inorgánicas de por lo menos uno de los siguientes polímeros:

- a. Productos de la reacción de adición del ácido fumárico o anhídrido maleico a aceites vegetales insaturados, aductos de resinas fenólicas y aceites vegetales, o resinas del tipo polibutadieno (que tienen un índice de acidez comprendido entre 10 y 250 mg de KOH/g de resina), poliamidas, poliéteres.
- b. Resinas alquídicas y resinas alquídicas modificadas (resinas alquídicas modificadas fenólicas, epoxi, de uretano, de silicona, acrílicas o vinílicas). El índice de acidez está comprendido entre 10 y 150 mg de KOH/g de resina.
- c. Resinas epoxi y resinas epoxi modificadas con grupos ácido

carboxílico. El índice de acidez está comprendido entre 30 y 200 mg de KOH/g de resina.

d. Resinas poliéster saturadas y resinas poliéster saturadas modificadas (índice de acidez entre 50 y 250 mg de KOH/g de resina).

e. Polímeros y copolímeros que contienen entre 2 y 100% de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o ácido maleico y/o ácido estireno sulfónico (índice de acidez entre 20 y 150 mg KOG/g de resina).

f. Productos de la reacción de condensación de colofonia y ésteres de colofonia con aceites vegetales y/o resinas del tipo fenólico.

g. Éteres de celulosa de tipo aniónico.

h. Polímeros que comprenden grupos fosfato y/o fosfonato.

La tinta para impresión para la aplicación preferida, es decir el proceso de impresión por plancha de cobre grabada (huecograbado), también contiene pigmentos y/o cargas, como el colorante y los agentes formadores de viscosidad. Las tintas para impresión por huecograbado tienen una consistencia pastosa y tienen una viscosidad de por lo menos 3 Pa·s a 40°C (velocidad del esfuerzo transversal 1000 s^{-1}), medida en un aparato Haake Roto-Visco RV1. Los pigmentos y cargas forman juntos aproximadamente un 60% del peso total de la tinta, y constituyen una importante barrera para la difusión de oxígeno dentro de la tinta impresa, haciendo más lento el proceso de secado. Debido al espesor de la capa de tinta (típicamente 50 micrómetros) que se aplica mediante impresión por huecograbado, la eficiencia del sistema secante es crucial. Aquellos con experiencia conocen bien los pigmentos y cargas que se pueden utilizar en tintas para impresión por huecograbado y aquí no es necesaria una mayor descripción.

Las tintas para impresión por huecograbado también requieren que durante el proceso de impresión en la tinta haya presente un componente de cera. El papel de la cera es doble: en primer lugar, esta contribuye a reducir el traspaso de la imagen. En segundo lugar, la misma lubrica la superficie del rodillo limpiador durante la operación de impresión, reduciendo la fricción entre el rodillo limpiador y la placa de impresión y prolongando el tiempo de vida útil de la costosa placa de impresión. Aquellos con experiencia conocen bien los componentes de cera que

son útiles en las tintas para impresión por huecograbado. Los ejemplos de componentes de cera apropiados son cera de polietileno (tal como PE 130 de Hoechst) o Cera Carnaúba.

Por lo tanto, la tinta preferida de la presente invención comprende un componente de cera, así como pigmentos y/o cargas, de tal manera de hacer una tinta para impresión por huecograbado con una viscosidad de por lo menos 3 Pa·s a 40°C (velocidad del esfuerzo transversal 1000 s^{-1}), medida en un aparato Haake Roto-Visco RV1. Por supuesto, las tintas de la presente invención pueden comprender aditivos adicionales que se utilizan convencionalmente en tintas para impresión por huecograbado y que aquellos con experiencia conocen bien.

La invención también revela un proceso para hacer y usar la tinta de secado oxidativo para impresión por huecograbado, así como un proceso para hacer y usar el compuesto secante intermediario, que contiene el tensioactivo macromolecular aniónico y el secante de vanadio.

El proceso para producir una tinta de secado oxidativo para impresión por huecograbado de acuerdo con la presente invención comprende el paso de agregar una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO^{2+}), como agente secante inductor de oxipolimerización a una mezcla que comprende por lo menos un material secante por oxidación, y por lo menos un tensioactivo macromolecular aniónico, junto con un componente de cera.

El proceso para producir un compuesto secante de acuerdo con la presente invención comprende el paso de agregar una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO^{2+}), como el agente secante inductor de oxipolimerización a un tensioactivo macromolecular aniónico en un solvente apropiado. Solventes útiles para llevar a cabo el proceso se seleccionan entre el grupo que consiste en solventes orgánicos polares, como por ejemplo tetrahidrofurano (THF) u otros similares. El solvente se puede retirar una vez que los reactivos se han mezclado íntimamente. La formación del producto es visible por el cambio de color de la mezcla de reacción de azul a verde.

Otro proceso adicional para producir una tinta para impresión de secado oxidativo comprende el paso de agregar un compuesto secante de acuerdo con la

invención a por lo menos un material secante por oxidación, preferiblemente a una resina alquídica.

El compuesto secante de acuerdo con la invención se puede utilizar en una tinta para impresión de secado oxidativo, preferiblemente en una tinta para impresión por huecograbado con plancha de cobre grabada. La tinta que se obtiene como resultado se puede utilizar para imprimir documentos de seguridad, en particular para la impresión de papel moneda.

Breve Descripción de las Figuras

La **Figura 1** ilustra esquemáticamente la naturaleza química del compuesto secante que contiene vanadio de la presente invención. El compuesto secante contiene vanadio preferiblemente en el estado de oxidación (4+) (ion vanadilo, VO^{2+}), unido a los grupos carboxilato del tensioactivo macromolecular aniónico (AMS), en presencia de moléculas de agua. El AMS también puede contener residuos de ácido graso, que puede ser insaturado, y que están unidos a un esqueleto de polímero.

La **Figura 2** muestra espectros de reflectancia Vis/NIR (400 a 1100 nm) de:

- a) El tensioactivo macromolecular aniónico (AMS);
- b) el compuesto secante que contiene vanadio de la presente invención, compuesto de tensioactivo macromolecular aniónico y sulfato de vanadilo (AMS-VOSO_4);
- c) una resina alquídica dopada con sulfato de vanadilo (Alquídico-VOSO_4);
- d) una resina poliacrilato dopada con sulfato de vanadilo (PA-VOSO_4)
- e) sulfato de vanadilo hidratado ($\text{VOSO}_4 = \text{VO}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Descripción detallada de la invención

La tinta para impresión de secado oxidativo de acuerdo con la presente invención, pensada para ser utilizada en el proceso de impresión por plancha de cobre grabada (huecograbado), comprende, entre sus componentes macromoleculares, por lo menos un material que cura oxidativamente y por lo menos un tensioactivo macromolecular aniónico, y se caracteriza porque hay presente una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO^{2+}), como agente

secante inductor de oxipolimerización primario. Las tintas para dicho proceso de impresión por huecogrado también deben contener un componente de cera.

El material que cura oxidativamente es preferiblemente una resina alquídica, por ejemplo como la que se obtiene por la condensación conjunta (esterificación) a entre 180°C y 240°C de

- i) uno o más ácidos policarboxílicos, como por ejemplo ácidos orto-, iso-, o tere-ftálico, ácido orto-tetrahidroftálico, ácido fumárico, ácido maleico, o un correspondiente anhídrido de los mismos;
- ii) uno o más alcoholes polihídricos, como por ejemplo glicol, trimetiloletano, pentaeritritol, sorbitol, etc.; y
- iii) uno o más ácidos grasos insaturados, como por ejemplo aceite de lino, aceite de tung o ácidos grasos de resina de lejías celulósicas.

Las personas con experiencia conocen dicha condensación y las respectivas condiciones para obtener productos útiles para el propósito de hacer un aglutinante para la tinta. En general, aquellos con experiencia conocen bien a los materiales que curan oxidativamente y no es necesario describirlos en detalle aquí.

Como material que cura oxidativamente también se puede utilizar un aceite secante de origen natural, como por ejemplo aceite de lino o aceite de tung.

Aquellos con experiencia conocen bien a los tensioactivos macromoleculares aniónicos para utilizar en la presente invención. Dichos compuestos y los métodos para prepararlos han sido descritos en detalle en la literatura de patentes, por ejemplo, en EP-0 340 163 A1, cuyo respectivo contenido se incorpora aquí como referencia. Se pueden utilizar diversos métodos químicos para preparar el tensioactivo macromolecular aniónico; los métodos químicos típicos se mencionaron anteriormente y en la parte de ejemplos de la presente descripción. Dichos productos se caracterizan en general por un peso molecular en el orden de 2000-5000 g/mol y por una alta cantidad de grupos carboxilato (índice de acidez típico en el estado protonado de hasta 250mg de KOH/g), de tal manera que como resultado se obtiene una completa solubilidad en solución acuosa básica con baja fuerza iónica (típicamente en NaOH entre 0,1% y

1%).

Además de la sal de un catión de vanadio, la tinta para impresión puede comprender un segundo agente secante primario, como por ejemplo la sal de un catión que se selecciona entre los cationes de manganeso, hierro, cobre y cerio; de los que se prefiere el catión manganeso (II). La presencia de agentes secantes primarios adicionales mejora la velocidad de secado y el secado en profundidad de la tinta.

La tinta para impresión también puede comprender con ventaja por lo menos un agente secante secundario (coadyuvante de secado), como por ejemplo la sal de un catión que se selecciona entre los cationes de calcio, circonio, estroncio, bario, bismuto, cinc y estaño; de los que se prefieren los cationes calcio o circonio. Los agentes secantes secundarios no muestra un efecto secante por sí mismos, sino que aumentan la actividad de los agentes secantes primarios cuando se utilizan en combinación con ellos.

La tinta para impresión también puede comprender adicionalmente por lo menos un acelerador de secado.

En vez de formular directamente la sal de vanadio en la tinta para impresión de secado oxidativo, se puede preparar de antemano un compuesto secante. El compuesto secante comprende por lo menos un tensioactivo macromolecular aniónico, y una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO^{2+}) como componente inductor de oxipolimerización. Dicho compuesto secante se mezcla en una tinta para impresión de secado oxidativo en un paso subsiguiente.

La preparación de un compuesto secante que contiene el compuesto de vanadio y los otros componentes secantes, y su subsiguiente introducción a la tinta presenta la ventaja de facilitar la distribución homogénea del agente secante a través de todo el volumen de la tinta para impresión. Es notablemente más fácil primero mezclar a homogeneidad el pequeño volumen de agente secante necesario con el tensioactivo macromolecular aniónico de baja viscosidad, y luego mezclar este mayor volumen con el resto de la tinta para impresión, en vez de mezclar a homogeneidad directamente el pequeño volumen de agente secante con el gran volumen de la tinta para impresión altamente viscosa.

Los inventores han descubierto que la actividad secante es el resultado de la combinación del catión de vanadio y el tensioactivo macromolecular aniónico (AMS). Por ejemplo, el sulfato de vanadilo solo no hace secar una tinta grasa que no contiene el tensioactivo macromolecular aniónico. Sin embargo, al "dopar" una tinta grasa con el AMS, se observa la acción secante de la sal de vanadio.

La formación de un compuesto entre el AMS y el catión vanadilo también es evidente a simple vista; el sulfato de vanadilo, así como las soluciones acuosas de sales vanadilo tienen un color azul, mientras que el compuesto del catión vanadilo con el AMS es verde. El efecto se ilustra mediante los espectros de reflexión que se dan en la Figura 2. Dichos espectros se obtuvieron de ensayos de pintura sobre un fondo blanco, reflectante; los valores de intensidad no se dan a escala.

La Figura 2 muestra, además de los espectros del AMS (que es aproximadamente transparente entre 400 nm y 1100 nm) y del sulfato de vanadilo como pentahidrato (VOSO_4 , que tiene dos picos de absorción a 620 nm y 760 nm), el espectro del compuesto del AMS con el sulfato de vanadilo ($\text{AMS}+\text{VOSO}_4$), que se caracteriza por una absorción en la parte ultravioleta (UV) del espectro, por debajo de los 400 nm, así como dos picos de absorción diferentes a 600 nm y a 810 nm. El producto de la adición de una resina alquídica y sulfato de vanadilo ($\text{Alquídico}+\text{VOSO}_4$), que no es efectivo como compuesto secante (es decir donde el alquídico no es un tensioactivo macromolecular aniónico de acuerdo con la presente invención), muestra picos de absorción a 620 nm y a 760 nm, similares al espectro de sulfato de vanadilo solo. El producto de la adición de resina poliacrilato con sulfato de vanadilo ($\text{PA}+\text{VOSO}_4$) muestra picos de absorción a 580 nm y a 820 nm y es también efectivo como un compuesto secante; la resina poliacrilato puede servir por cierto como un AMS. Los inventores tienden a asociar dicho color verde y a los picos de absorción del vanadilo a 600 nm o menos y a 800 nm o más con la acción secante.

La Figura 1 representa esquemáticamente una posible estructura química del agente secante activo como una combinación de los siguientes elementos que se sabe que son necesarios: un catión vanadilo (VO^{2+}), coordinado un grupos carboxilato del polímero AMS de tal manera de obtener neutralidad de carga, así

como a una o más moléculas de agua de tal manera de obtener un entorno de coordinación de por lo menos seis átomos alrededor del ion vanadio. En la figura, los grupos carboxilato están representados por dos carboxilatos aromáticos; sin embargo, según es evidente del ejemplo del poliacrilato, los mismos también pueden ser carboxilatos alifáticos. Pueden haber grupos químicos adicionales presentes en el agente secante, como por ejemplo residuos de ácido graso insaturado o saturado.

El compuesto secante también puede comprender adicionalmente un segundo agente secante primario, como por ejemplo la sal de un catión que se selecciona entre el grupo que consiste en los cationes de manganeso, hierro, cobre y cerio, preferiblemente el catión manganeso (II). Se sabe que el manganeso mejora el secado en profundidad de la tintas para huecograbado, y actualmente se lo utiliza en combinación con los secantes de cobalto.

Además, el compuesto secante puede comprender por lo menos un agente secante secundario (coadyuvante de secado), como por ejemplo la sal de un catión que se selecciona entre el grupo que consiste en cationes calcio, circonio, estroncio, bario, bismuto, cinc y estaño, preferiblemente los cationes calcio o circonio. Este también puede comprender un acelerador de secado.

La cantidad de vanadio en el agente secante o compuesto de acuerdo con la presente invención está dentro del rango entre 2% y 20%.

La cantidad del catión secante adicional opcional, como por ejemplo manganeso, en el agente secante o compuesto está dentro del rango entre 2% y 20%.

En los ejemplos se dan procesos para producir la tinta para impresión de secado oxidativo de la invención, así como para producir el compuesto secante. Aquellos con experiencia conocen bien dichos métodos y aquí no es necesaria una descripción más detallada.

La tinta para impresión de secado oxidativo de acuerdo con la invención es particularmente apropiada para hacer tintas para el proceso de impresión con plancha de cobre grabada (huecograbado), por ejemplo como las que se utilizan para la impresión de documentos de seguridad, en particular de papel moneda.

Las tintas para huecograbado para esta última aplicación necesitan en particular un rápido secado de la superficie, para permitir una alta velocidad de producción, junto con un eficiente secado en profundidad, para conferirle resistencia a la circulación a los documentos. Las tintas para huecograbado sobre el papel moneda se aplican en una capa bastante gruesa (típicamente entre 30 y 50 micrómetros), que sobresale de la superficie del papel; por lo tanto, la impresión sobre papel moneda está expuesta al contacto mecánico y a la abrasión.

Por lo tanto, al imprimir la tinta debe secarse rápidamente en la superficie, para evitar el traspaso de la imagen en la pila de hojas impresas. Durante las horas o días siguientes a la impresión, la tinta impresa debe secarse eficientemente en profundidad, para hacer al documento resistente al agua, a los solventes y químicos domésticos comunes, es decir que son apropiados para la circulación.

Ahora la invención se explicará adicionalmente con la ayuda de formas de realización indicativas no limitantes:

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de diversos tensioactivos macromoleculares aniónicos, que se pueden utilizar para formar la tinta para impresión o el compuesto secante de acuerdo con la presente invención. Para la preparación del compuesto secante, preferiblemente se utiliza un alquídico no secante, para evitar problemas de auto-reticulación, que podrían volver insoluble al producto.

A. Preparación de tensioactivos macromoleculares aniónicos (AMS):

1. Resina fenólica aniónica modificada con colofonia:

Primero se hicieron reaccionar 60 partes de resina fenólica modificada con colofonia (Robert Kraemer GmbH: Bremapal 2120) con 25 partes de aceite de tung crudo a 220°C durante dos horas. Luego se disolvió el producto en 15 partes de un aceite mineral (rango de ebullición 170-260°C). El índice de acidez por unidad de peso fue de entre 75 y 90 mg de KOH/g de resina. El peso molecular promedio, determinado mediante análisis por GPC, fue de 2000 g/mol. El producto se neutralizó con una solución acuosa de hidróxido de potasio al 25% a un pH de

8. El índice de acidez final que se obtuvo como resultado fue menor de 10 mg de KOH/g de resina.

2. Resina alquídica aniónica modificada con acrílico:

Se preparó una resina alquídica que contenía pentaeritritol (5,0 g), etilenglicol (10,0 g) y glicerol monoalil éter (20,0 g) como los componentes poliál, ácido isoftálico (7,0 g) y anhídrido maleico (13,0 g) como los componentes poliácidos, y resina de lejías celulósicas ácido graso (45,0 g) como el componente ácido graso, por policondensación a 220°C, para dar un índice de acidez por unidad de peso de 10 mg de KOH/g. El producto que se obtuvo como resultado se diluyó con metil etil cetona hasta un contenido de sólidos del 60%. Luego se agregaron ácido acrílico (7,0 g), metacrilato de butilo (10,0 g), y peróxido de benzoílo (0,2 g), y la mezcla se calentó a 80°C – 120°C durante tres horas. La metil etil cetona se separó, y el producto se diluyó con un aceite mineral de alto punto de ebullición (Magie 500) hasta un contenido de sólidos del 80%. El índice de acidez final fue de entre 40 y 50 mg de KOH/g resina, y el promedio numérico de pesos moleculares, determinado mediante análisis por GPC, fue de aproximadamente 3500 g/mol. El producto se neutralizó con una solución acuosa de hidróxido de litio al 10% para alcanzar un valor de pH de 7,5. El índice de acidez final fue menor de 15 mg/g de resina.

3. Resina alquídica aniónica:

Se sintetizó por policondensación a 220°C una resina alquídica de longitud media con grupos carboxílicos a partir de pentaeritritol (15,0 g), glicerol (8,0 g), anhídrido ftálico (16,0 g) y ácidos grasos de aceite de lino (61,0 g), para dar un índice de acidez menor de 10 mg de KOH/g resina, seguido del agregado adicional de anhídrido ftálico (19,0 g) a 150°C, que se dejó reaccionar durante una hora para dar un índice de acidez por unidad de peso de 60 mg de KOH/g de resina. Luego, el producto se diluyó en un aceite mineral de alto punto de ebullición (Magie 500) hasta un contenido de sólidos del 80%. El promedio numérico de pesos moleculares, determinado mediante análisis por GPC, fue de aproximadamente 3000 g/mol. El producto se neutralizó con una solución acuosa de hidróxido de litio al 20% hasta un pH final de 8.

4. Alquídico no secante:

Se calentaron pentaeritritol (17 g), ácido esteárico (35,5 g), glicerina (1 g), anhídrido tetrahidroftálico (1 g) y metilisobutilcetona (150 ml) bajo nitrógeno a 155°C durante 3 h 30 min. El agua se separó por destilación azeotrópica. En dicha etapa la temperatura se hizo bajar hasta 120°C, y se agregó anhídrido tetrahidroftálico (59,3 g). Después de otras dos horas a 120°C, la metilisobutilcetona se separó por destilación al vacío. El alquídico no reactivo que se obtuvo como resultado (96,2 g) tenía un índice de acidez por unidad de peso de 194 mg de KOH/g.

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

Se calentaron a 65°C el alquídico no secante (50 g) proveniente del ejemplo A.4 y THF (tetrahidrofurano, 75 g). Se agregó una solución acuosa de hidróxido de potasio al 40% (23,5 g) gota a gota durante 5 min. Se agregó sulfato de vanadilo como pentahidrato (40,8 g) y la temperatura se mantuvo a 65°C durante 1 h 45 min. Luego se eliminaron el THF y el agua por destilación a 55°C al vacío. Se obtuvo un verde oscuro quebradizo sólido (93 g). Este se redujo a un polvo por molienda.

C. Tintas de secado oxidativo para impresión por huecograbado:

1. Preparación de tintas para huecograbado

a. Tintas que contienen tensioactivo macromolecular aniónico

Las tintas de secado oxidativo para impresión por huecograbado se prepararon mezclando íntimamente todos los componentes de la tinta, excepto el agente secante. La pasta que se obtuvo como resultado se molió en un molino de tres rodillos en dos pasadas (una primera pasada una presión de 5 bar, una segunda pasada a 8 bar). El agente secante (secante) se agregó antes de a tercera pasada en el molino de tres rodillos a 5 bar. La viscosidad de la tinta se ajustó a aproximadamente 8 Pa·s a 40°C (velocidad del esfuerzo transversal 1000 s⁻¹). El contenido de sólidos de la tinta que se obtuvo como resultado estuvo en el orden del 40%.

Componentes	Cantidad (% en peso)
Resina aniónica alquídica proveniente del ejemplo A.3 (*)	195
Vialkyd AR 680 (Surface Specialities) diluida en PKWF 1/3 (Dow)	135
FN5 resina fenólica (Schenectady Europe) cocida en aceite de tung y diluida con PKWF 1/3 (Dow)	60
Cera Carnaúba	30
Cera de polietileno PE 130 (Hoechst)	40
Talco	15
Negro especial 4 (Degussa)	100
PKWF 6/9 AF (Dow)	45
Carbonato de calcio (tiza)	355
Agente secante (de acuerdo con tabla 1)	25
Total	1000

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

b. Tintas que no contienen tensioactivo macromolecular aniónico

Las siguientes fórmulas se prepararon de acuerdo con el procedimiento descrito para las tintas que contienen tensioactivo macromolecular.

Componentes	Cantidad (% en peso)
Vialkyd SAL 766 (Surfaces specialities)	165
Tensioactivo sulfonado de bajo peso molecular	30
Vialkyd AR 680 (Surfaces specialities) diluida con PKWF 1/3	135
FN5 resina fenólica cocida en aceite de tung y diluida	60

con PKWF 1/3 AF	
Cera Carnaúba	30
Cera de polietileno PE 130 (Hoechst)	40
Talco	15
Negro especial 4 (Degussa)	100
PKWF 6/9 AF	45
Carbonato de calcio (tiza)	355
Agente secante (de acuerdo con la tabla 1)	25
Total	1000

2. Pruebas de secado y resistencia

Los resultados de las pruebas de secado y resistencia se resumen en la tabla 1. Las tintas que no contienen tensioactivo macromolecular aniónico (AMS) no se pueden secar con sulfato de vanadilo como el único agente secante, mientras que el sulfato de cobalto muestra una acción secante en circunstancias similares. En este ejemplo de prueba se seleccionó una concentración media del agente secante de 0,15%, calculada en base al peso total de la tinta.

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

El agente secante más eficiente a una baja concentración de vanadio, que se estudió en el presente contexto, fue una mezcla que comprendía 0,02% de VO^{2+} , 0,1% de Mn^{2+} , y 0,2% de Zr^{4+} , calculados en base al peso total de la tinta ("Nuevo agente"). El tiempo de secado de la tinta fue más corto (29 horas) que el de la misma tinta con el agente secante estándar (que comprende 0,02% de Co^{2+} , 0,1% de Mn^{2+} , y 0,2% de Zr^{4+} , calculados en base al peso total de la tinta).

Las tintas que secaron con el "nuevo agente" mostraron también excelente rendimiento en cuanto al traspaso de la imagen y secado en profundidad, donde

en ambos casos se obtuvieron mejores resultados (Tabla 1).

Tabla 1

Ejemplo	AMS	Agente secante	Co (%)	V (%)	Mn (%)	Zr (%)	Secado en profundidad (*)	Traspaso de la imagen (**)	Tiempo de secado (***) (h)
C.1.a	Resina aniónica alquídica (ex. A,3)	No	0	0	0	0	1	1	>240
		Sulfato de cobalto	0,15	0	0	0	3,5	4	30
		Octoato de cobalto ¹	0,15	0	0	0	3,5	4	47
		sulfato de vanadilo	0	0,15	0	0	4,5	5	22
		Oxalato de vanadilo	0	0,15	0	0	4,5	5	16
		Agente estándar							
		Co ¹ /Mn ² /Zr ³	0,02	0	0,1	0,2	2,5	4	40
		Nuevo agente V ⁴ /Mn ² /Zr ³	0	0,02	0,1	0,2	5	4,5	29

C,1.b	no	Sulfato de cobalto	0,15	0	0	0	4	2,5	50
	no	Sulfato de vanadilo	0	0,15	0	0	2,5	2	220

- 1 Borchers Octasoligen Cobalt
- 2 Borchers Octasoligen Manganese
- 3 Borchers Octasoligen Zirconium
- 4 Solución acuosa de VOSO₄*5H₂O al 6% en vanadio

(*) Las calificaciones de secado en profundidad se determinaron mediante el método de contrapresión 24 horas después de la impresión; los valores se asignaron de la siguiente manera:

- 1: sin secado en profundidad
- 2: mal secado en profundidad
- 3: secado en profundidad medio
- 4: buen secado en profundidad
- 5: secado en profundidad completo

El límite tolerable para el secado en profundidad a las 24 horas es de entre 3 y 4

(**) Las calificaciones de traspaso de la imagen se determinaron 24 horas después de la impresión; los valores se asignaron de la siguiente manera:

- 1: completo traspaso de la imagen ('copia completa')
- 2: traspaso de la imagen fuerte
- 3: traspaso de la imagen medio
- 4: leve traspaso de la imagen
- 5: sin traspaso de la imagen

El límite tolerable para el traspaso de la imagen a las 24 horas es de 4,5.

(***) Los tiempos de secado se determinaron en una registradora BK de tiempo de secado, usando tiras de vidrio impresas con agujas, conforme a ASTM D 5895, tal como saben las personas con experiencia.

000 25

Reivindicaciones

1. Tinta para impresión de secado oxidativo para el proceso de impresión por huecograbado con plancha de cobre grabada, que comprende:

- a. por lo menos un material que cura oxidativamente, preferiblemente una resina alquídica;
- b. por lo menos un tensioactivo macromolecular aniónico;
- c. por lo menos un componente de cera;
- d. pigmento y/o carga hasta una viscosidad total de la composición de tinta de por lo menos 3 Pa·s a 40°C y una velocidad del esfuerzo transversal de 1000 s⁻¹;

CARACTERIZADA PORQUE

la tinta también comprende una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO²⁺), como agente secante primario inductor de oxipolimerización.

2. Tinta para impresión de acuerdo con la reivindicación 1, **CARACTERIZADA PORQUE** la tinta comprende adicionalmente por lo menos una sal de un segundo catión secante primario que se selecciona entre el grupo que consiste en los cationes de manganeso, hierro, cobre y cerio, preferiblemente el catión manganeso (II).

3. Tinta para impresión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **CARACTERIZADA PORQUE** la tinta comprende adicionalmente por lo menos un catión coadyuvante de secado que se selecciona entre el grupo que consiste en cationes calcio, circonio, estroncio, bario, bismuto, cinc y estaño, preferiblemente el catión calcio o circonio.

4. Tinta para impresión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a

3, CARACTERIZADA PORQUE la tinta comprende adicionalmente por lo menos un acelerador de secado.

5. Compuesto secante para utilizar en una tinta para impresión de secado oxidativo, CARACTERIZADO PORQUE comprende por lo menos un tensioactivo macromolecular aniónico, y una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO^{2+}), como agente secante primario inductor de oxipolimerización.

6. Compuesto secante de acuerdo con la reivindicación 5, CARACTERIZADO PORQUE el compuesto comprende adicionalmente por lo menos una sal de un segundo catión secante primario que se selecciona entre el grupo que consiste en los cationes de manganeso, hierro, cobre y cerio, preferiblemente el catión manganeso (II).

7. Compuesto secante de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 6, CARACTERIZADO PORQUE el compuesto comprende adicionalmente por lo menos una sal de un catión coadyuvante de secado que se selecciona entre el grupo que consiste en cationes calcio, circonio, estroncio, bario, bismuto, cinc y estaño, preferiblemente el catión calcio o circonio.

8. Compuesto secante de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 7, CARACTERIZADO PORQUE el compuesto comprende adicionalmente por lo menos un acelerador de secado.

9. Proceso para producir una tinta para impresión de secado oxidativo para el proceso de impresión por huecograbado con plancha de cobre grabada, CARACTERIZADO PORQUE comprende el paso de agregar juntos una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO^{2+}), como agente secante primario

inductor de oxipolimerización, por lo menos un material que cura oxidativamente, por lo menos un tensioactivo macromolecular aniónico, por lo menos un componente de cera, y pigmento y/o carga hasta una viscosidad total de la composición de tinta de por lo menos 3 Pa·s a 40°C y una velocidad del esfuerzo transversal de 1000 s⁻¹.

10. Proceso para producir un compuesto secante, CARACTERIZADO PORQUE comprende el paso de agregar una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO²⁺), como agente secante inductor de oxipolimerización, a por lo menos un tensioactivo macromolecular aniónico.

11. Proceso para producir una tinta para impresión de secado oxidativo, CARACTERIZADO PORQUE comprende el paso de agregar un compuesto secante de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 8 a por lo menos un material que cura oxidativamente, preferiblemente una resina alquídica.

12. Uso de un compuesto secante de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 8 CARACTERIZADO PORQUE es en una tinta para impresión de secado oxidativo, preferiblemente una tinta para impresión por huecograbado con plancha de cobre grabada.

13. Uso de una tinta para impresión de secado oxidativo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 CARACTERIZADO PORQUE es para imprimir documentos de seguridad, en particular para la impresión de papel moneda.

FIGURAS

FIGURA 1

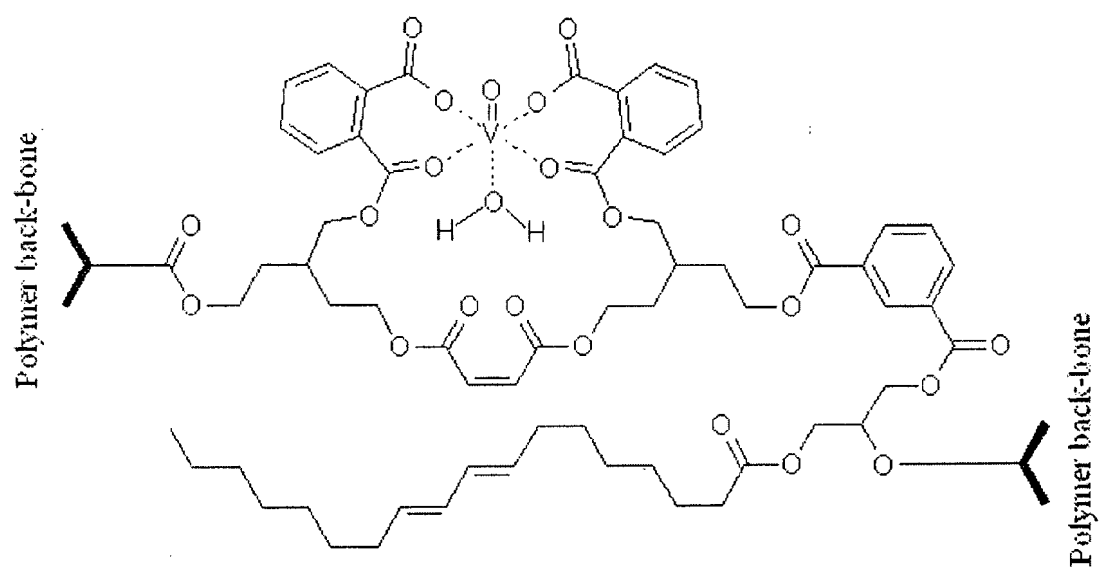
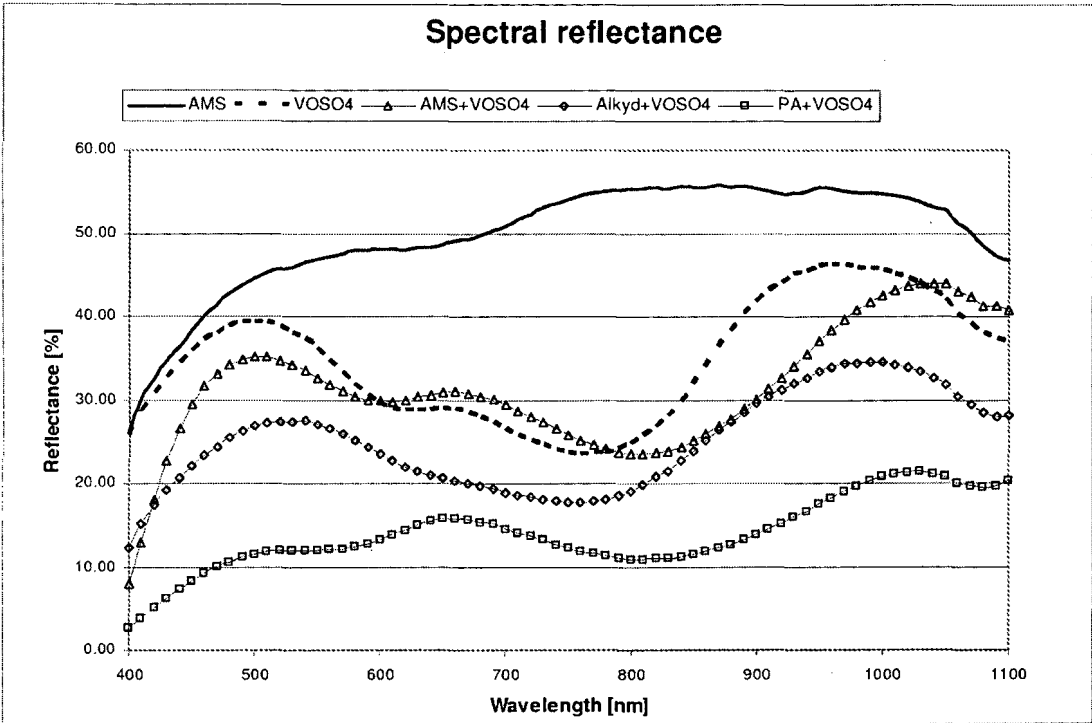


FIGURA 2



TINTA PARA HUECOGRABADO CON SECANTE DE VANADIO**Resumen**

Tinta de secado oxidativo para impresión por huecograbado, que comprende un polímero que cura oxidativamente, un tensioactivo macromolecular aniónico, un componente de cera, y una sal de vanadio, preferiblemente del ion vanadilo (VO^{2+}), como agente secante inductor de la oxipolimerización.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 000331

Bogotá D.C., Enero 03 de 2013 - 09:06:41

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	999999999	95162	14/03/2012		210.000.00
RECIBO DE CA	999999999	111269	24/10/2012		120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	111270	24/10/2012		120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	111271	24/10/2012		120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	111272	24/10/2012		120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	111275	24/10/2012		120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	111276	24/10/2012		120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	119298	16/11/2012		465.000.00
RECIBO DE CA	999999999	119310	16/11/2012		310.000.00
RECIBO DE CA	999999999	119312	16/11/2012		310.000.00
RECIBO DE CA	999999999	119313	16/11/2012		310.000.00
RECIBO DE CA	999999999	119318	16/11/2012		170.000.00
RECIBO DE CA	999999999	135079	05/12/2012		490.000.00
RECIBO DE CA	999999999	139220	17/12/2012		590.000.00

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-145269-00004-0000
Fecha: 2013-01-11 16:07:22 Dep. 2020 DIR. NUEVASOR
Tra. 11 PATENTEYII Eve. 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 36
Act. 11 PATENTEYII
Act. 11 PRESENTACION Folios: 36

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO
1 50005-01-01 SOLICITUDES

CONCEPTO
1603 INVOCAR LA NOTORIDAD DENTRO
DE UN TRAMITE DE OPOSICION

Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
450.000.00	450.000.00
	\$450.000.00

SON: **CUATROCIENTOS CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

000 32

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3, 4, 5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5670000 Fax: (571) 5670264 Línea: 018000-910165 Cali Center: (571) 6513240

Enero 3 de 2013 - 09:06:44

P: 2409

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

000 33

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870300 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Enero 3 de 2013 - 09:06:44

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

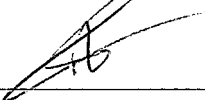
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 002451
		Bogotá D.C., Enero 10 de 2013 - 09:20:51

RECIBIDO DE : CLARKE MODET	NI 830.008.643
----------------------------	----------------

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
RECIBO DE CA	999999999	1127	08/01/2013		505.000.00
RECIBO DE CA	999999999	1128	08/01/2013		505.000.00
RECIBO DE CA	999999999	1129	08/01/2013		505.000.00
RECIBO DE CA	999999999	1130	08/01/2013		505.000.00
RECIBO DE CA	999999999	1131	08/01/2013		505.000.00
RECIBO DE CA	999999999	1209	08/01/2013		175.000.00
RECIBO DE CA	999999999	1245	08/01/2013		20.000.00
RECIBO DE CA	999999999	1246	08/01/2013		20.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
3 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	90.000.00
			\$90.000.00

SON: **NOVENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: 

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-145269- -00004-0000

Fecha: 2013-01-11 16:07:22 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 36

00008136
34
p 2409