



PATENTE DE INVENCION

Br. 39923/65

331416

Memoria Descriptiva

sobre

"PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE
MATERIALES IMPRIMIBLES".

Solicitante: THOMAS DE LA RUE AND COMPANY LIMITED, entidad
inglesa, residente en: De La Rue House, 84/86
Regent Street, LONDRES, W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con materiales
imprimibles o caligráficos, por ejemplo, papeles,
cartones, láminas metálicas y películas de materiales
resinosos sintéticos, que están adaptados para su im-
5. presión por una tinta a base de aceite o de derivados



del mismo. Más particularmente, la presente invención se relaciona con materiales capaces de aceptar con precisión y retener diseños complicados, aplicados a ellos con placas impresoras y de una naturaleza tal que las tintas impresoras usadas se sequen a un ritmo muy acelerado.

Las tintas de imprimir a base de aceites y de derivados de ellos se usan profusamente en la producción de artículos impresos de muchas clases. Se sabe que el secado de tales tintas se produce mediante la polimerización autooxidante de los vehículos oleosos, pero debido a la inherente lentitud de tales reacciones, es práctica común incluir en el vehículo un catalizador secante para los vehículos; ciertas sales de metales pesados son ejemplos particularmente buenos de tales catalizadores. Sin embargo, aunque las tintas catalizadas muestran notables ventajas sobre las no catalizadas, los tiempos de secado atribuibles a ellas no son totalmente satisfactorios para todos los artículos impresos; por ejemplo, los impresores tropiezan con frecuencia con el problema de un secado errático, no uniforme y extendido de estas tintas, de manera que no pueden seguir con la suficiente rapidez una impresión a otra sin que se produzca un indeseable emborronamiento de la primera impresión.

Por ejemplo, en la impresión de seguridad, en la que se requiere con frecuencia seguir una impresión en offset o en offset seco mediante impresión en talla (es decir, con placa de cobre, placa de acero,



5. placa directa, talla dulce, etc.), se observa con frecuencia que el papel que lleva las impresiones de tinta en offset, no puede secarse, sin un detrimento inaceptable del artículo terminado, con la suficiente rapidez para resistir la presión y temperatura de la impresión en talla dentro de unos límites aceptables de demora.

10. El principal objeto de la presente invención es proporcionar un material imprimible, que, al imprimirse con una tinta a base de aceite o de derivados del mismo, se seque más rápidamente que los materiales convencionales impresos con la misma tinta.

15. Otro objeto de la presente invención es, además de acelerar los tiempos de secado de las tintas, obtener un secado uniforme de grandes áreas impresas de manera más consistente que la conseguida mediante la adición de catalizadores del secado de la tinta a prensas de imprimir, por ejemplo, a las soluciones neutralizadoras de las prensas de offset, y a los conductos de tinta de cualquier prensa.

20. En el aspecto más amplio de la presente invención, el material imprimible es dotado en una superficie del mismo, o sobre ella, de un catalizador de secado, por lo menos, para tintas a base de aceite o de derivados de él.

25. En un aspecto más limitado, de acuerdo con la invención, el material imprimible comprende una lámina que incluye un catalizador para secar una tinta a base de aceite o de derivados del mismo, siendo
30.



aplicado dicho catalizador a la citada lámina como revestimiento.

- La invención es particularmente útil cuando se aplica a materiales de papel, por ejemplo,
5. papeles encolados en cuba o a motor y más especialmente papeles de trapos, para la producción de documentos de seguridad que son comúnmente encolados en cuba con gelatina. Sin embargo, la invención es también aplicable a otros materiales, por ejemplo, cartón,
10. cartulinas de todas clases, otros materiales laminares fibrosos, láminas metálicas y materiales que contienen resinas sintéticas, tales como películas plásticas o materiales fibrosos tratados con resinas.
15. En el caso del papel, por ejemplo, puede ser deseable aplicar una composición de revestimiento a ambos lados, aun cuando se pretenda imprimir solamente un lado. Tales revestimientos son preferiblemente aplicados en las proporciones de 0,1 a 30
20. y más particularmente de 1,5 a 5 gramos por m² de la superficie o superficies revestidas. Se obtienen resultados altamente satisfactorios cuando la composición de revestimiento contiene solo una pequeña proporción de catalizador; son preferibles contenidos del 0,1 al 10% y más particularmente del 1,5 al
25. 5% en peso. En cualquier caso, la cantidad de catalizador es tan pequeña que mediante una cuidadosa selección de los ingredientes de la composición, es posible igualar el color original del material básico sin que se produzca ningún efecto cromático nocivo.
- 30.



Para la impresión de seguridad, el revestimiento preferiblemente no es satinado en un grado tal que presente un acabado brillante, puesto que para la calidad y aspecto requeridos en la impresión se precisan acabados mates.

5.

En el caso de papel, cartulina, cartón u otros materiales fibrosos, los catalizadores pueden incorporarse en los materiales durante su fabricación, por ejemplo, en el caso del papel, por medio del batidor o en la adición de la masa fundida y/o en el encolado. El catalizador puede incorporarse también en materiales acabados mediante procedimientos de impregnación.

10.

El catalizador de secado es preferiblemente una sal, particularmente una sal soluble en agua, de un metal pesado, por ejemplo, un acetato, sulfato, nitrato, borato, resinato, linoleato, naftenato u octoato de cobalto, plomo, manganeso, zirconio, vanadio o cerio. El sulfato manganoso es un catalizador particularmente adecuado.

15.

20.

Los materiales, según esta invención, pueden imprimirse mediante cualquier procedimiento convencional de impresión. La propia tinta puede contener o no catalizadores de secado. Las tintas litográficas que no contienen catalizadores se secan por lo general más rápidamente sobre materiales tratados, de acuerdo con esta invención, que las tintas sin modificar de otros tipos.

25.

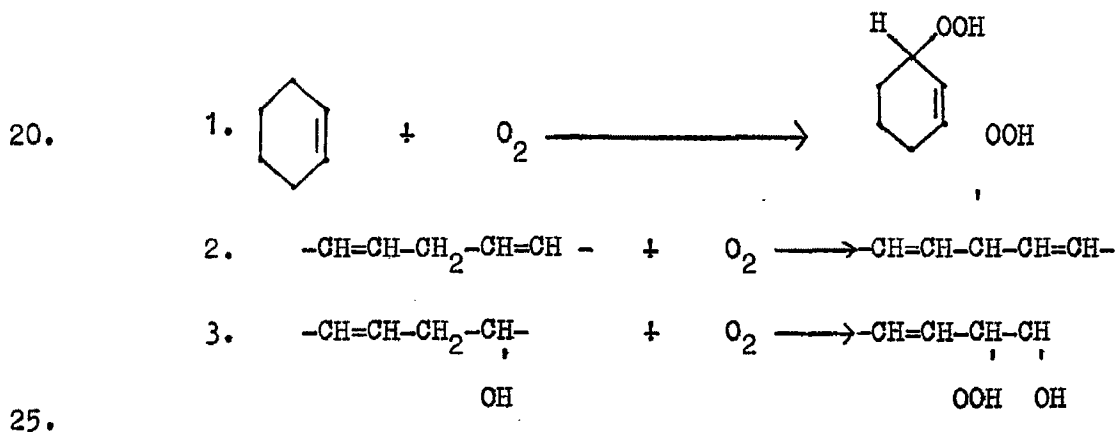
30.

Las características de secado de materiales impresos, de acuerdo con esta invención, pueden mejo-



rarse más mediante la aplicación a ellos, después de su impresión, de calor controlado durante períodos definidos de tiempo.

5. Puede emplearse cualquier catalizador de secado para la polimerización autooxidante de aceites y derivados de ellos. Los compuestos olefínicos e hidrocarburos saturados, así como los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, son todos ellos susceptibles de polimerización autooxidante que, de acuerdo con la teoría de los hidroperóxidos, implica en sus etapas iniciales la interacción de oxígeno molecular en el átomo de carbono alfa-metilénico para formar un hidroperóxido, el producto primario de autooxidación y el prerequisite esencial de las siguientes reacciones que conducen al producto polimerizado. Los siguientes, son ejemplos de formación de hidroperóxidos:

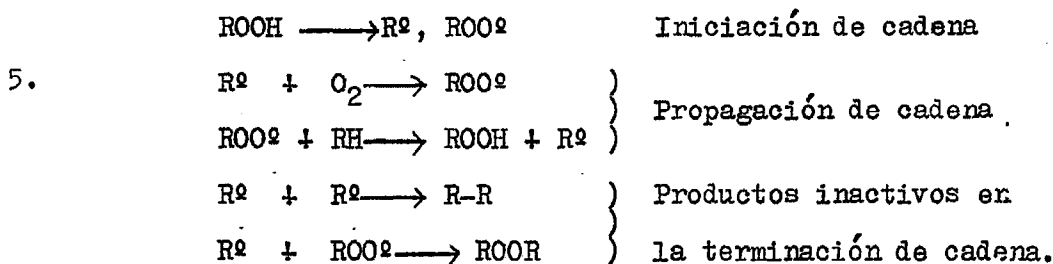


30. Es generalmente aceptado que la reacción de autooxidación procede a través de un mecanismo en cadenas de radicales libres en el que los productos de la descomposición de los hidroperóxidos, es decir, radicales libres del tipo R^\bullet , ROO^\bullet , son los iniciadores



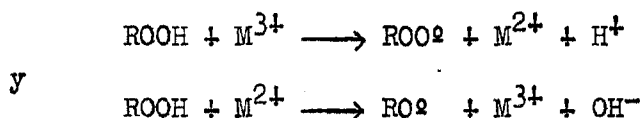
de cadenas.

La reacción sin catalizar puede representarse del siguiente modo:

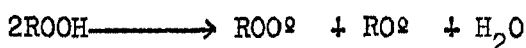


10. Es sabido que la reacción de autooxidación puede acelerarse catalíticamente mediante la adición de sales de metales pesados. Con toda probabilidad, la catálisis ocurre mediante la reacción de los metales con los hidroperóxidos para producir radicales libres que inician la reacción, por ejemplo, de la siguiente manera:

15.



20. y la suma de estas reacciones consecutivas se añade al esquema de descomposición bimolecular propuesto para el hidroperóxido por sí mismo, es decir:



demonstrando así la función realmente catalítica de la sal metálica.

25. Más recientemente, se ha sugerido que los catalizadores más activos son los metales que se oxidan por una transferencia de electrones, por ejemplo, $M^{n+} \longrightarrow M^{(n+1)+}$, mostrando una actividad relativamente reducida los que necesitan dos electrones, por ejemplo, Sn^{2+} . Sin embargo, en cualquier caso esta invención



- incluye la aplicación en la superficie de un artículo a imprimir, o sobre dicha superficie, o en un revestimiento, para la aplicación a su superficie, de cualquier compuesto que catalice efectivamente la polimerización autooxidante de tintas a base de aceite.
- 5.
- Algunos de los catalizadores útiles en la aplicación de esta invención, presenta la adicional ventaja de que su presencia sobre la superficie de materiales impresos puede detectarse por medio químico. Esto significa que los documentos de seguridad que comprenden materiales impresos producidos de acuerdo con la invención, presentan la doble ventaja de haber sido fabricados por un procedimiento económico y de ser fácilmente reconocibles como genuinos por medio de un simple ensayo. Por ejemplo:
- 10.
- a) Los materiales tratados superficialmente con acetato de cobalto producirán un color azul/verde cuando se aplique a la superficie una gota de una solución de tiocianato amónico en acetona; y
- 15.
- b) Los materiales tratados superficialmente con sulfato manganeso producirán un color pardo al someterse al siguiente ensayo sin aplicación de calor. Primeramente se aplica una gota de un agente oxidante, por ejemplo, peryodato potásico en solución, que se deja durante un minuto y luego se retira el líquido por medio de papel secante, no ejerciendo la solución sustancialmente ninguna acción humedecedora. En segundo lugar, se aplica sobre la misma porción de la superficie una gota de una solución al 10% de tetrabase
- 20.
- (tetra-metil-p-diamino-difenil-metano) en cloroformo.
- 25.
- 30.



A fin de que la invención pueda entenderse claramente, se describirán ahora algunas versiones preferidas de la misma a modo de ejemplos.

EJEMPLO I :

5. Se revistió una lámina de papel de trapos encolado en cuba por ambos lados con una mezcla que poseía la siguiente composición:

Arcilla de china 1.000 gramos

Un agente de acción superficial no iónico (Nonex 30) 20 gramos

10. Almidón de laca (Stadex L.S.35) 50 gramos

Glioxal 2 gramos

Latex (I.C.I. SL 104 a base de estireno) 150 gramos de sólidos

15. Acetato de cobalto ($4H_2O$) 100 gramos

El revestimiento se aplicó en las proporciones de 3 gramos por m² del área total cubierta y fue luego secado mediante aire caliente, por ejemplo, entre 182 y 188°C. La lámina revestida, que poseía una superficie mate, se introdujo luego en una máquina de imprimir donde se imprimió en offset por ambos lados en dos operaciones sucesivas. La tinta usada tenía la siguiente composición:

Magnesia 6,6 gramos

25. Monastral Blue BS 3,4 "

Permanent Red 4BCa 13,6 "

Barniz Stout Litho 58,0 "

Aditivo Litho 10,0 "

Destilado de petróleo (260/290) 7,6 "

Secantes mezclados 0,4 "

30. Secante líquido 0,4 "



5. Se observó que la tinta de offset estaba suficientemente seca al cabo de 10 horas para recibir una impresión de talla, sin transferirse la tinta de offset al forro del cilindro de impresión de la prensa de talla. Papel convencional sin revestir o revestido, impreso con la misma tinta de offset, requirió 4 o más días para que pudiese recibir una impresión de talla.

10. La lámina fue luego impresa por un lado solamente mediante una placa de talla que contenía tinta de la siguiente composición:

	Negro de Francfort	6.0	gramos
	Alúmina	4.0	"
	Blanco fijo	10.0	"
15.	Blanco	14.0	"
	Cromo naranja	15.0	"
	Verde naftol	17.0	"
	Rojo R permanente	6.0	"
	Rojo Helio	0.5	"
20.	Rojo Lithol	2.0	"
	Aceite de 20 poises	5.0	"
	Aceite de 40 poises	18.0	"
	Secante	2.5	"

25. Se observó que esta impresión de talla se secó lo suficiente al cabo de unas 24 horas para que fuese posible aplicar una segunda impresión de talla; el tiempo normal entre impresiones de talla es del orden de 50 horas.

EJEMPLO II :

30. Se repitió el Ejemplo I, con la excepción



de que después de la impresión en offset, la lámina fue calentada a 60°C durante 10 minutos. Esto redujo el período de espera antes de la aplicación de la primera impresión de talla de 10 horas a 3 horas.

5. Puede obtenerse la misma ventaja empleando una temperatura adecuadamente superior durante un período más corto.

EJEMPLO III :

10. Se revistió por ambos lados una lámina de papel encolado en cuba con una composición producida como sigue:

a) Se mezclaron minuciosamente entre sí, en 82 litros de agua, 2,7 kilos de un agente superficial no iónico (Nonex 30) y 109 kilos de arcilla (arcilla "Dinkie Special").

b) Se añadieron 6,8 kilos de almidón (almidón "Stadex L.S. 35) a 20,5 litros de agua y se calentaron a 82°C durante 13 minutos; se añadieron 680 gramos de glioxal al 40% y se agitaron, dejándose la mezcla durante 2 minutos y enfriándose luego a 50°C.

c) Se mezclaron minuciosamente entre sí las mezclas de (a) y (b), después de lo cual se añadieron 27 kilos de arcilla (arcilla "Dinkie Special") y 40,8 kilos de latex (I.C.I. M.L. 505 a base de metacrilato) y se agitaron. Luego se añadieron 68 litros más de agua.

d) Luego se disolvieron 20,5 kilos de $SO_4M_1 \cdot 4H_2O$ en 91 litros de agua.

e) Luego se mezcló minuciosamente la mezcla de (c) con la solución de (d). La resultante composición de revestimiento tenía un contenido de sólidos del 36%



en peso y un pH de 6,5.

5. El revestimiento se aplicó a ambas superficies del papel para proporcionar un peso de revestimiento de 2,5 gramos por m². Después de secarse con aire caliente, la lámina revestida se imprimió, como se describe en el Ejemplo I, usando las mismas tintas de imprimir.

10. La impresión en offset resultó ser suficientemente seca para que la primera operación de impresión de talla tuviese lugar al cabo de 24 horas. La primera impresión de talla estaba suficientemente seca para que la segunda impresión se efectuase al cabo de 28 horas.

EJEMPLO IV :

15. Se repitió el Ejemplo III, con la excepción de que, después de la impresión en offset, la lámina fue calentada a 60°C durante 10 minutos. Esto redujo el período de espera antes de la aplicación de la primera impresión de talla de 24 a 6 horas.

20. Los otros ingredientes de las composiciones de revestimiento no son en modo alguno críticos siempre que el catalizador y los ingredientes sean compatibles, no se produzca precipitación y los materiales revestidos con ellos acepten la impresión. Preferiblemente, la composición de revestimiento comprende una proporción mayor de un relleno inorgánico inerte, por ejemplo, arcilla de china, blanco satín o kieselguhr y una proporción menor del catalizador. Puede incluirse uno o más de los siguientes ingredientes, concretamente un agente de acción superficial, glixal y un
- 25.
- 30.



aglutinante, por ejemplo, un latex de resina sintética, caseína o almidón.

- Se ha observado que, cuando se lleva a la práctica cualquiera de los anteriores ejemplos, es
5. inaconsejable usar cualquier tinta con un tiempo de secado inicial, sobre vidrio, inferior a 7,5 horas. El catalizador de secado de la tinta en el papel, se ha observado que reacciona con excesiva rapidez con tintas de un período de secado más corto, de manera
10. que tales tintas de períodos de secado más cortos no resisten los ensayos de frotamiento ni el lavado satisfactoriamente.

- Se comprenderá que los ejemplos anteriormente descritos se han referido a un material imprimible en forma de papel de trapos encolado, siendo
15. por consiguiente adecuados para imprimir billetes de banco. La aplicación a tal papel de un revestimiento de ligero peso proporciona una superficie más lisa al papel que la que es posible proporcionar mediante el
20. satinado del papel sin revestir. Cuando se imprime tal papel revestido mediante un procedimiento litográfico (convencional o en offset en seco) o mediante impresión de talla, se obtiene un resultado perfeccionado respecto al conseguido en tal papel cuando está
25. sin revestir, habiéndose observado que el revestimiento según la invención, puede aplicarse satisfactoriamente a papeles para billetes de banco de todos los tipos, por ejemplo, corrientes, marcados al agua, o papeles que contengan hilos, fibras o planchetas de
30. seguridad.



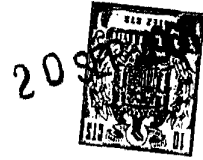
Los papeles hasta ahora revestidos no han sido aceptables para billetes de banco porque son fácilmente obtenibles por un falsificador, mientras que los revestimientos comerciales conocidos no poseen la necesaria resistencia al desgaste para el papel moneda. La composición de revestimiento, según la invención, puede aplicarse a todos los tipos existentes de papel para billetes de banco sin destruir el aspecto y tacto característicos del papel ni las propiedades de resistencia al desgaste y al frotamiento de la superficie.

Poniendo en práctica la producción de material imprimible, de acuerdo con esta invención, es posible reducir el tiempo de secado, particularmente de tintas litográficas, de manera que el trabajo litográfico pueda pasarse a las prensas de impresión en talla en un tiempo mucho más corto, por lento que pueda ser normalmente el secado de las tintas comercialmente conocidas y usadas.

Entre las ventajas obtenibles utilizando material imprimible y composiciones de revestimiento, de acuerdo con esta invención, figuran las siguientes:

1. El papel se encuentra en condiciones de recibir la impresión casi inmediatamente después del revestimiento y satinado, siendo regulado el contenido en humedad durante el revestimiento del papel.

2. Es obtenible una calidad perfeccionada en la impresión litográfica o por talla, debido a las superficies lisas del papel, mientras que en el procedimiento últimamente citado, se requiere en la



5. prensa una presión inferior a la normal, de manera que el papel permanece dimensionalmente estable y se reducen al mínimo los problemas de registro; puede haber incluso una ligera economía en la cantidad de tinta usada.

10. 3. Se ha observado que puede reducirse la cantidad de agente secante en las tintas respecto a la cantidad normal, de manera que las tintas pueden permanecer abiertas a la atmósfera durante más tiempo en los conductos de la prensa.

15. 4. La presencia en un billete de banco, según esta invención, del catalizador de secado de la tinta se identifica fácilmente mediante un ensayo de manchado químico que forma una característica mancha pardo/verde; el ensayo consiste generalmente en aplicar una mancha de solución saturada de peryodato potásico en agua al papel durante un minuto, después de lo cual se seca la mancha y se añade una gota de una tetrabase en cloroformo al 1%; ésto desarrolla el color de la reacción en algunos segundos.

20. La notable proporción de secado de los materiales sustratos, de acuerdo con esta invención, permite el uso de tintas sin secantes en algunos casos. Esto tiene por resultado una facilidad en la producción de las tintas y una incrementada estabilidad de las mismas durante su almacenamiento y uso en prensas abiertas.

25. En ciertos casos, las propiedades de secado de papeles revestidos, de acuerdo con la presente invención, puede permitir un material impreso con talla

30.



sin que se produzca emborronamiento de la tinta de una lámina impresa a otra o de una parte de una lámina impresa a otra parte. Aun cuando se emplean láminas intercaladas cuando se acumulan materiales impresos con talla, la adherencia de la tinta a las láminas intercaladas se reduce considerablemente.

5. La aplicación de los revestimientos de esta invención, a papeles encolados en cuba o a motor, da lugar a papeles de acentuada capacidad de impresión, es decir, capacidad de aceptación y retención de reproducciones fieles e imágenes marcadas, de placas de imprimir finamente trabajadas. Como las propiedades del papel básico no son en modo alguno afectadas, tales materiales poseen considerables ventajas en la producción de documentos de seguridad, especialmente los de elevado valor, tales como billetes de banco; además, los documentos de seguridad producidos con los materiales de la presente invención, son más resistentes a la suciedad que los documentos de seguridad convencionales. La adecuación de tales papeles revestidos a su conversión en documentos de seguridad es adicionalmente mejorada aplicando unos delgados revestimientos y asegurándose de que el satinado del revestimiento no produzca un acabado brillante. El producto tiene por consiguiente el aspecto de un papel sin revestir, pero es eminentemente superior a este último, en lo que respecta a la capacidad de impresión.

- N O T A -

30. Descrita suficientemente la naturaleza del



- invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento, corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra, con fecha 20 de Septiembre de 1965, bajo el N^o 39923/65, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE MATERIALES IMPRIMIBLES", caracterizándose por lo siguiente:
5. 1^a.- Perfeccionamientos en la fabricación de materiales imprimibles, caracterizados porque comprenden colocar en una superficie del mismo, por lo menos, un catalizador secador para tintas a base de aceite o de derivados del mismo, en forma de lámina.
10. 2^a.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1^a, caracterizados porque dicho catalizador se aplica a la citada lámina como revestimiento.
15. 3^a.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1^a o 2^a, caracterizados porque la lámina es revestida con una composición que incluye al catalizador, aplicándose dicha composición en una cantidad comprendida entre 0,1 y 30 g por m² de la superficie revestida de la lámina.
20. 4^a.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 3^a, caracterizados porque la proporción de
- 25.
- 30.



composición de revestimiento está comprendida entre 1,5 y 5 g por m².

5. 5^a.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1^a, caracterizados porque la lámina es de naturaleza fibrosa, tal como papel, y está impregnada con el catalizador.
10. 6^a.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizados porque la lámina es de naturaleza fibrosa, por ejemplo, papel de trapos encolado.
- 7^a.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizados porque el catalizador es una sal de un metal pesado.
15. 8^a.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 7^a, caracterizados porque la sal comprende cualquiera de los radicales acetato, sulfato, nitrato, borato, resinato, linoleato, naftenato y octato y cualquiera de los metales cobalto, plomo, manganeso, zirconio, vanadio y cerio.
20. 9^a.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 2^a a 4^a y 6^a a 8^a, caracterizados porque la composición de revestimiento incluye un rellenedor inorgánico.
25. 10^a.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 9^a, caracterizados porque la composición de revestimiento incluye uno o más de los siguientes elementos: un agente de acción superficial, glixal y un aglutinante tal como un latex resinoso sintético.
30. 11^a.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 9^a o 10^a, caracterizados porque la composi-



ción de revestimiento incluye entre el 0,1 y el 10% en peso de catalizador.

5. 12ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 11ª, caracterizados porque el catalizador se encuentra presente entre el 0,5 y el 5% en peso.

13ª.- "Perfeccionamientos en la fabricación de materiales imprimibles"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de diecinueve hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 SEP 1958

THOMAS DE LA RUE AND COMPANY LIMITED,

J. GOMEZ ACEDO Y MODEJ

p. p. Firmado: F. Hernández S. J.