

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES	(11) NUMERO	A3
	(21) 461.647	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	28-julio-1977	

PATENTE DE INTRODUCCION

A3 461647 780701 C09D 11/100

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL
	e09D
(54) TITULO DE LA INVENCION	
PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION Y APLICACION DE TINTAS	
(58) PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION	
Patente en Inglaterra número 1.303.649	
(71) SOLICITANTE (S)	
Don José Retllá Pujals	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
c/ Córcega, 546 - 548 - BARCELONA -	
(72) INVENTOR (ES)	
(73) TITULAR (ES)	
(74) REPRESENTANTE	
D. Leoncio del Río Cuyás	

1 MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente Patente de Introducción hace referencia, según se indica en su enunciado, a un procedimiento para la fabricación y aplicación de tintas.

5 De manera mas concreta, la presente patente se refiere a un procedimiento que permite acelerar de forma sencilla y económica el proceso de secaje de tintas y barnices de impresión en pasta (tipográficas, litográficas, offset, calcográficas, metalgráficas y, a veces, slotter y serigráficas), gracias a una particular formulación, sin recurrir a polvos antimaculantes, máculas de papel, hornos de calentamiento o aparatos de irradiación infrarroja, ultravioleta, electrónica, etc..

15 El término secaje indica el tratamiento por el cual la película de impresión o revestimiento pasa a quedar seca, o sea queda exenta de pegajosidad, es insoluble en disolventes que no sean los propios necesarios para su elaboración, y tal vez es capaz de resistir a un grado razonable de abrasión o presión.

20 Según es bien sabido, la celeridad de secaje es actualmente el factor determinante de la productividad, toda vez que los perfeccionamientos mecánicos permiten velocidades siempre mayores de las máquinas de

impresión y máquinas barnizadoras.

Las tintas y barnices en pasta tienen varios tipos de secaje: algunas de ellas por absorción en el interior del soporte (por ej., papel o cartón) como los negros rotativos para periódicos, o las tintas hidrosolubles para cartón ondulado (Slotter), por supuesto con efectos cualitativos muy modestos. Otras se secan sobre todo por oxidación, conteniendo aceites secantes o distintas combinaciones resinosas de los mismos, que, mediante reacción química con el oxígeno de la atmósfera, pueden convertirse de materiales pastosos en sólidos. Sin embargo, dicha reacción, aún facilitada mediante catalizadores como sales metálicas, no es nunca todo lo rápida que sería de desear, y además está sujeta a condiciones desfavorables que la impiden o, cuan menos, la retardan, como el Ph del soporte, falta de oxígeno, falta o exceso de humedad relativa en el ambiente de trabajo, etc.

Por consecuencia, el material procedente de las máquinas tipográficas, offset y, en algunos casos, serigráficas, alimentadas con hojas (pliegos), ha de dejarse a veces en pilas bajas durante largos periodos de tiempo a fin de garantizar el secaje, antes de realizar las operaciones post-impresión; a veces, para

reducir el riesgo de repintado de hoja a hoja es necesario esparcir polvos antimaculantes sobre las hojas en el punto de entrega a las pilas, perjudicando la lisura de la superficie impresa. Cuando el soporte no es impermeable hay también una pequeña penetración, que facilita el secaje.

En calcografía, por el mayor espesor de la película, el secaje es todavía mas lento, y es indispensable intercalar "máculas", consistentes en hojas o bobinas de papel siliconado, parafinado, etc.

Las tintas slotter grasas, cualitativamente mejores por su brillo, fueron reemplazadas por las tintas hidrosolubles, por resultar de secaje mas lento que éstas.

En la impresión o barnizado metalgráfico, a causa de las características del soporte, totalmente impermeable, se emplean hornos de secaje (estáticos o dinámicos), muy caros de instalación y funcionamiento, que siempre llevan consigo el riesgo de alteraciones de color, y, por supuesto, significan un gran consumo de combustible y producen contaminación atmosférica.

Las tintas offset termoendurecibles para rotativa de bobina, contienen resinas sujetas a oxidación y disueltas en unos aceites althirvientes (llamados

también disolventes), que, aparte de una modesta penetración, se evaporan mediante hornos de secaje, con consiguiente derroche de combustible y producción de contaminación atmosférica.

5 Algunas tintas serigráficas presentan inconvenientes de lentitud de secaje y, según los tipos, también de contaminación por evaporación de disolventes y, b) coste de combustible por el empleo de hornos.

10 Todas las tintas sobreindicadas se denominan tintas en pasta.

15 En los últimos años a los sistemas de secaje convencionales se han añadido para las tintas y barnices offset (papel, cartón y metalgráficas) nuevos sistemas a base de rayos infrarrojos, rayos ultravioleta, y bombardeo electrónico. Sin embargo, estas novedades presentan inconvenientes de coste, contaminación, derroche de energía, etc., que no han favorecido su instalación generalizada.

20 Subsanando los inconvenientes señalados, el procedimiento que motiva la presente solicitud propone unos productos de formulación totalmente nueva, que secan sin oxidación y sin calor, simplemente por efecto de la humedad atmosférica, o de la humedad suministrada por vapor de agua.

La peculiaridad del procedimiento consiste en la reacción entrecruzada en forma líquida de al menos una sustancia constituida por grupos hidroxílicos o carboxílicos y otra sustancia constituida por grupos isocianáticos, produciendo un prepolímero poliuretánico que comprende grupos isocianáticos libres. Estas sustancias son en sí ya conocidas, habiendo sido utilizadas, entre otras aplicaciones, para la fabricación de revestimientos superficiales, adhesivos e impermeabilizantes.

El prepolímero forma la base del vehículo, que, según los tipos de productos requeridos, está formado también por aceites minerales o disolventes, aromáticos y/o alifáticos, plastificantes, gelificantes y deslizantes, como ceras, siliconas, etc. Este vehículo por sí solo constituye un barniz.

En el caso de tintas, en el vehículo se mezclan pigmentos en polvo, en escamas ("chips") o en pasta, resultantes de la dispersión de pigmentos en resinas.

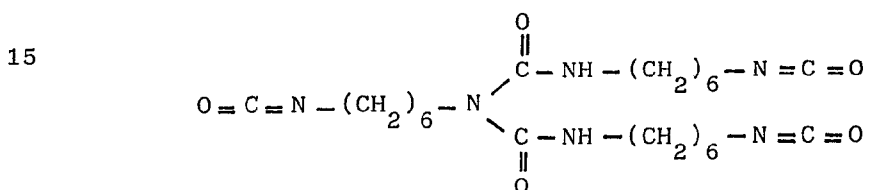
Las tintas poseen un óptimo comportamiento en máquina y una vez secas presentan relevantes características de brillantez y resistencia. La sustancia polihidroxílica o carboxílica está constituida preferiblemente por un poliéster o un polieter, o también una resina alquídica o una resina esterificada modi-

ficada.

La fuente inicial de isocianato puede ser proporcionada por una amplia gama de compuestos poliisocianáticos, seleccionándose los mismos según las necesidades concretas.

En términos generales, los que presentan una presión de vapor más reducida son los preferidos. He aquí algunos ejemplos:

1. Diisocianato de toluileno y sus isómeros.
2. -4,4'- diisocianato de difenilmetano y sus homólogos.
3. Un poliisocianato de alto peso molecular con la fórmula siguiente:



Los compuestos que contienen grupos hidroxílicos pueden seleccionarse entre un número enorme de poliesteres y/o polieteres bien conocidos y existentes en el comercio. Los compuestos de mayor utilidad se ha comprobado que son los que poseen un número hidroxílico comprendido dentro de la gama de 50 a 150 y un peso molecular de 500 a 3.000. Otras fuentes de grupos hidroxí-

licos sobradamente conocidas son las resinas alquídicas y las resinas esterificadas modificadas, teniendo preferiblemente éstas últimas unos valores ácidos comprendidos en la gama 15 -100.

5 La reacción inicial entre el isocianato elegido y las sustancias que contienen otros grupos produce una composición poliuretánica intermedia soluble de tipo prepolimérico que posee grupos isocianáticos libres. Posteriormente, la reacción con la humedad existente
10 en la atmósfera ambiental o con la humedad aplicada desde el exterior en forma eficaz (por ejemplo, el vapor) producirá, mediante la formación substitutiva de un compuesto ureico sumamente complejo, el deseado efecto de endurecimiento (o secado).

15 La expresión "grupos isocianáticos libres" incluye en su ámbito tales grupos potencialmente libres. El significado de la misma es el que el prepolímero lleve unos grupos de isocianatos que pueden liberarse u obtenerse por reacción. Así, las sustancias que contienen grupos
20 isocianáticos libres deben entenderse como comprensivas de la totalidad de dichas sustancias. Por lo tanto, se hallan comprendidas en las mismas, no solo los isocianatos y los poliisocianatos de estructura uretánica, sino también los de estructura alofanática, como el biuret.

Las tintas y barnices preparados como antedicho, aplicados en forma ortodoxa sobre los soportes adecuados, secarán sin oxidación a la humedad ambiente o artificial en un plazo mas rápido que los productos convencionales.

En las tintas o vehículos en pasta, como antes dicho, los componentes básicos son completados con la adición de aceites minerales, aromáticos y alifáticos (en los cuales el prepolímero intermedio debe ser soluble), con agentes plastificantes, deslizantes (ceras y siliconas) y gelificantes como de costumbre.

Se dan a continuación algunos ejemplos -no limitativos- de formulaciones de tintas y barnices en pasta.

En los ejemplos, todas las partes son en peso, a menos que no sea indicado de otra manera.

Los ejemplos 1 - 2 - 3 se refieren a la preparación del vehículo de la tinta y cada uno de los vehículos descritos puede ser pigmentado según el ejemplo 4 para producir una tinta de imprenta en pasta.

20 Ejemplo 1

- a) Polieter con un contenido hidroxílico del 3,5%..26,-
- b) -4,4'- diisocianato de difenilmetano.....44,-
- c) Aceite mineral constituido por un hidrocarburo aromático, BP 200 - 250° C..... 3,-

- d) Aceite mineral constituido por un hidrocarburo alifático, BP 300 - 350° C3,-
- e) Agente gelificante (isopropóxido de aluminio)...5,-
- f) Aceites minerales constituidos por hidrocarburos alifáticos y aromáticos (como anteriormente) 13,-
- 5 g) Aceite de silicona1,-
- h) Agente plastificante-italato dibutilo5,-
- 100,-

Los componentes a) b) c) y d) se ponen en un recipiente adecuado y se calientan en una atmósfera inerte exenta

10 de humedad, agitando, hasta una temperatura aproximada de 71° C, durante cuatro horas. Luego se añade el componente e) elevándose la temperatura hasta los 104° C durante esta adición. Por último, se enfrían los ingredientes hasta la temperatura ambiente, añadiéndose los demás

15 ingredientes (todos en estado líquido). Si el vehículo líquido así obtenido se expone a la atmósfera ambiente, desarrollará una superficie protectora, o capa superficial, seca y endurecida, en un plazo de 4 a 5 horas. En cambio, si se halla protegido contra la humedad, dicho vehículo

20 podrá almacenarse durante un plazo de tiempo indefinido. La elaboración de una tinta que contiene dicho vehículo se halla concretamente descrita en el ejemplo 4.

Ejemplo 2

	a) Polieter del ejemplo 1.....	26'-
	b) Isocianato nº 3 (ya descrito).....	53'-
5	c) Aceite mineral consistente en un hidrocarbu- ro aromático.....	3'-
	d) Aceite mineral consistente en un hidrocarbu- ro alifático.....	3'-
	e) Agente gelificante (isopropóxido de aluminio)	5'-
10	f) Aceite mineral consistente en un hidrocarbu- ro alifático y aromático.....	4'-
	g) Aceite de silicona.....	1'-
	h) Agente plastificante.....	5'-
		<hr/> 100'-

Con excepción de b, los ingredientes son los del ejemplo 1 y la operación se realiza en forma idéntica. El vehículo resultante en este caso es ideal para la obtención de tinta de imprimir en pasta conteniendo un pigmento transparente incoloro y conocida como barniz de sobreimpresión "blanco-agua", realizándose dicha obtención por el procedimiento expuesto en el ejemplo 4.

20

Ejemplo 3

En el presente ejemplo de elaboración del vehículo, las características de obtención de brillo requeridas de la tinta obtenidas gracias al mismo, se consiguen con suma eficacia. El ejemplo describe una composición in-

termedia poseedora de notable resistencia al amarillamiento y excelente brillo, fabricada merced a una reacción inicial entre la sustancia que contiene isocianato/s y una resina compleja suministradora de grupos carboxílicos e hidroxílicos. Los detalles son los siguientes:

	a) Ester de resina de pentaeritrita modificado con isoftalato.....	17'-
10	b) Plastificante sintético con características parecidas al ftalato de dibutilo	20'-
	c) Aceite mineral constituido por un hidrocarburo aromático (como en los ejemplos anteriores).....	19'-
	d) Isocianato nº 3, ya descrito	37'5
15	e) Aceite mineral constituido por un hidrocarburo alifático (como en ejemplos anteriores)	3'-
	f) Catalizador (solución al 10% en ftalato de dibutilo de dilaurato de dibutil estaño).....	3'-
20	g) Agente silicónico, para mejorar la fluidez y la humectación.....	0'5
		<u>100'-</u>

Los componentes a) b)y c)se calientan hasta aproximadamente 130^o C en una atmósfera inerte y exenta de humedad, sin dejar de agitar hasta que a se halla completa-

mente disuelto. La solución se enfría hasta 100° C, a cuya temperatura se añade rápidamente con continua agitación el componente d, seguido de adición del componente e. Luego se mantiene la temperatura a 100° C durante 30 min., a fin de lograr la reacción completa, añadiéndose entonces los componentes f) y g) y enfriándose todo el conjunto.

Si fuera necesario, pueden realizarse ajustes de la viscosidad mediante la nueva adición de b) c) y d). Asimismo pueden añadirse ceras, para conferir deslizamiento.

El vehículo resultante y la tinta obtenida a partir del mismo por el método del ejemplo 4 poseen unas características cromáticas y de retención del color no consideradas posibles con los vehículos oleorresinosos tradicionales, aparte de la obtención de brillo ya indicada y demás propiedades de impresión asimismo citadas.

Para obtener una tinta de impresión en pasta, la selección de los colorantes necesarios habrá de regirse, por supuesto, por la compatibilidad de ~~los~~ dichos colorantes con las sustancias que contienen grupos hidroxílicos e isocianáticos. Entre los numerosos pigmentos comprobados como idóneos pueden citarse el azul y verde

de ftalocianina y el amarillo de bencidina.

El pigmento elegido deberá molturarse, introduciéndolo en el vehículo previamente elaborado, por medios convencionales como un molino tricilíndrico
5 o un molino agitador a bolas, etc.

Ejemplo 4

Al elaborar una tinta en pasta se utilizan los siguientes ingredientes:

10	a) Un material colorante en forma de escamas conteniendo 60% pigmento (azul de ftalocianina) dispersado en resina termoplástica.....	32'-
	b) Aceites minerales constituidos por hidrocarburos aromáticos y alifáticos (como en ejemplos anteriores).....	8'-
15	c) El vehículo del ejemplo 1.....	55'-
	d) Aceite mineral suplementario, para la corrección del tiro.....	5'-
		<hr/> 100'-

El vehículo se formula y elabora como en el ejemplo

1. Por lo demás (y posteriormente) los procedimientos,
20 aparte los ingredientes, son los ya expuestos arriba.

Igualmente pueden elaborarse las tintas de imprimir en pasta basadas en el vehículo expuesto en los ejemplos 2 y 3.

En general, la preparación del vehículo se realiza según los Ejemplos 1, 2 y 3; pero también puede hacerse del siguiente modo: A) Formar un vehículo con la resina inerte contenedora de grupos hidroxílicos y carboxílicos (la cual se colorea para tintas). B) Elaborar el vehículo isocianático reactivo con los demás aditivos. Luego se unen ambos vehículos.

Cuando la tinta en pasta elaborada anteriormente sea aplicada, en forma ortodoxa, al material a imprimir (por ej. cartulina y lámina de aluminio) el secado sin oxidación de la película impresa se verificará en un plazo de 4 a 5 horas. Además de evitar todos los inconvenientes antes expuestos, se comprobará que la película así obtenida conserva todas las ventajas de sus predecesoras.

Finalmente, reiteramos que, en términos generales, lo antedicho solo pretende ser meramente ilustrativo del invento, cuya esencia se halla expuesta en la amplia definición presentada hasta aquí y en las reivindicaciones que siguen. En tanto se respete dicha esencia, podrán variarse los detalles de la misma según las necesidades de cada caso.

R E I V I N D I C A C I O N E S :

1 - Procedimiento para la fabricación y aplicación de tintas, concretamente tintas de impresión, en forma de pasta, para tipografía, offset de pliegos, offset rotativa termoendurecible, slotter, litografía sobre metal, calcografía y algunos tipos de serigrafía, caracterizado porque se obtiene la tinta a base de la asociación de un material pigmentario en forma de escamas, pasta o polvo y un vehículo que incorpora un prepolímero de poliuretano, y porque en el proceso de aplicación la tinta es tratada por medio de humedad no oxidante para producir una película dura y seca.

2 - Procedimiento, según la reivindicación primera, caracterizado porque el vehículo en la misma referido contiene un aceite mineral y/o un agente deslizante y/o un agente plastificante.

3 - Procedimiento, según las dos reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el vehículo referido comprende un aceite mineral alifático o aromático, y/o un agente gelificante, y/o un agente deslizante y/o un agente plastificante.

4 - Procedimiento, según la reivindicación primera, caracterizado por comprender la reacción conjunta, en forma líquida, de al menos un compuesto que contiene grupos hidroxílicos y al menos un compuesto que con-

tiene grupos isocianáticos, en vistas a la producción de un prepolímero de poliuretano que contiene grupos libres de isocianatos, y con suspensión en dicho prepolímero de un material pigmentario en forma de escamas, o polvo, quedando la tinta en disposición de ser tratada con humedad no oxidante para producir una película seca y dura.

5 - Procedimiento, según la reivindicación cuarta, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un aceite mineral y/o un agente deslizante y/o plastificante.

6 - Procedimiento, según las reivindicaciones cuarta y quinta, caracterizado porque la mezcla de polihidroxi-
lo es un poliéster o un poliéter.

7 - Procedimiento, según la reivindicación sexta, caracterizado porque la mezcla de polihidroxi-
lo es una resina alquídica o una resina esterificada modificada.

8 - Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque después de realizada la impresión de la superficie que interese con la tinta obtenida de acuerdo con estas reivindicaciones, se expone la superficie impresa a la acción de un agente húmedo, con el que reaccionan sin oxidación los grupos libres de isocianato del prepolímero de poliuretano referido, para producir una película seca y dura.

19

9 - Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación precedente, de acuerdo con el cual la humedad con la que reacciona la composición presente en la tinta, es la humedad contenida en el ambiente atmosférico o la humedad creada por medios artificiales.

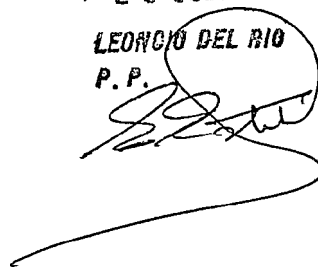
10 - Procedimiento para la fabricación y aplicación de tintas.

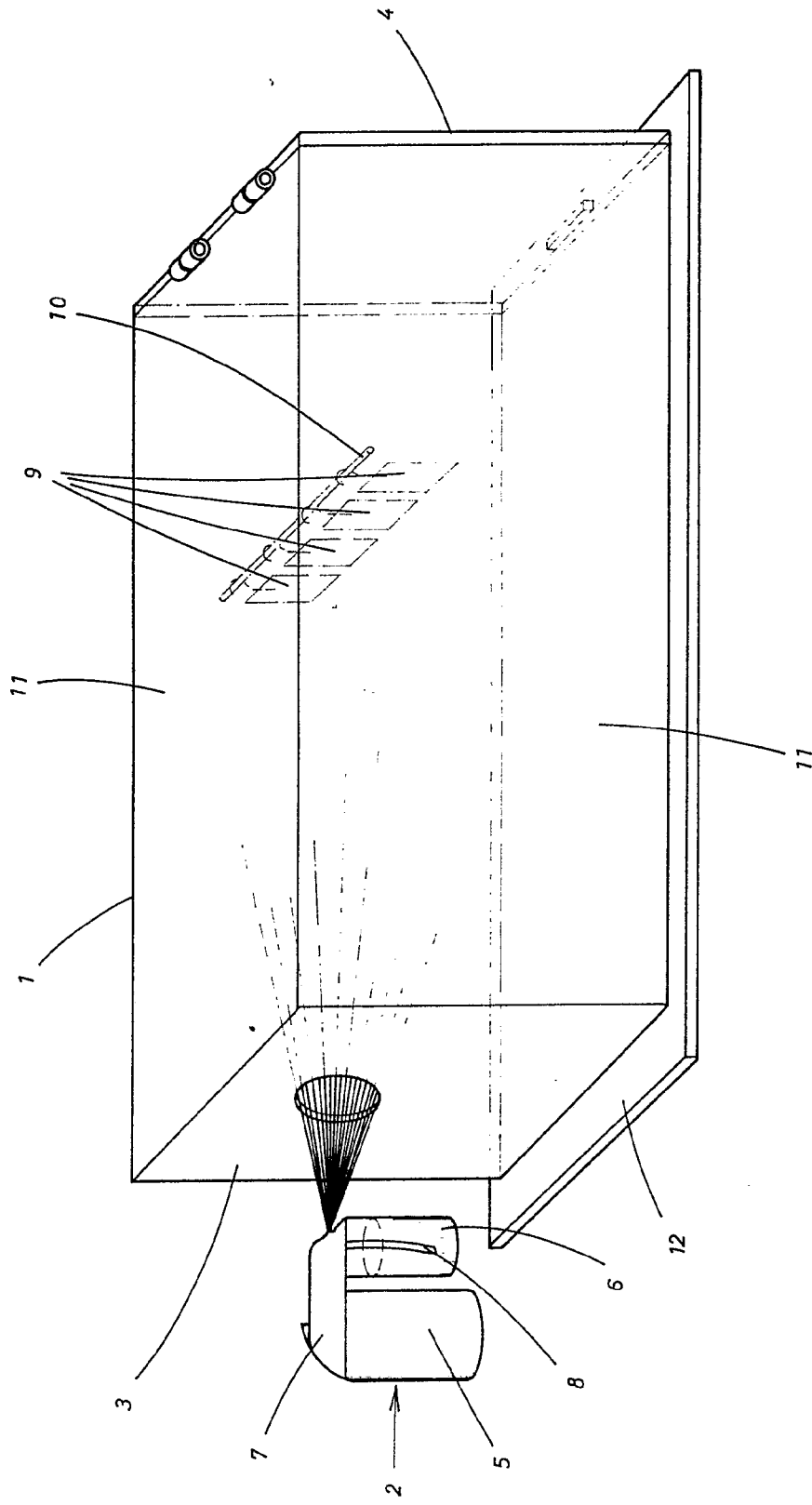
Consta la presente Memoria Descriptiva de diecisiete hojas mecanografiadas, escritas por una sola cara, numeradas del 1 al 17 y con sus líneas numeradas, a su vez, de cinco en cinco.

Barcelona, 28 JUL. 1977

P.A.

LEONCIO DEL RIO
P.P.

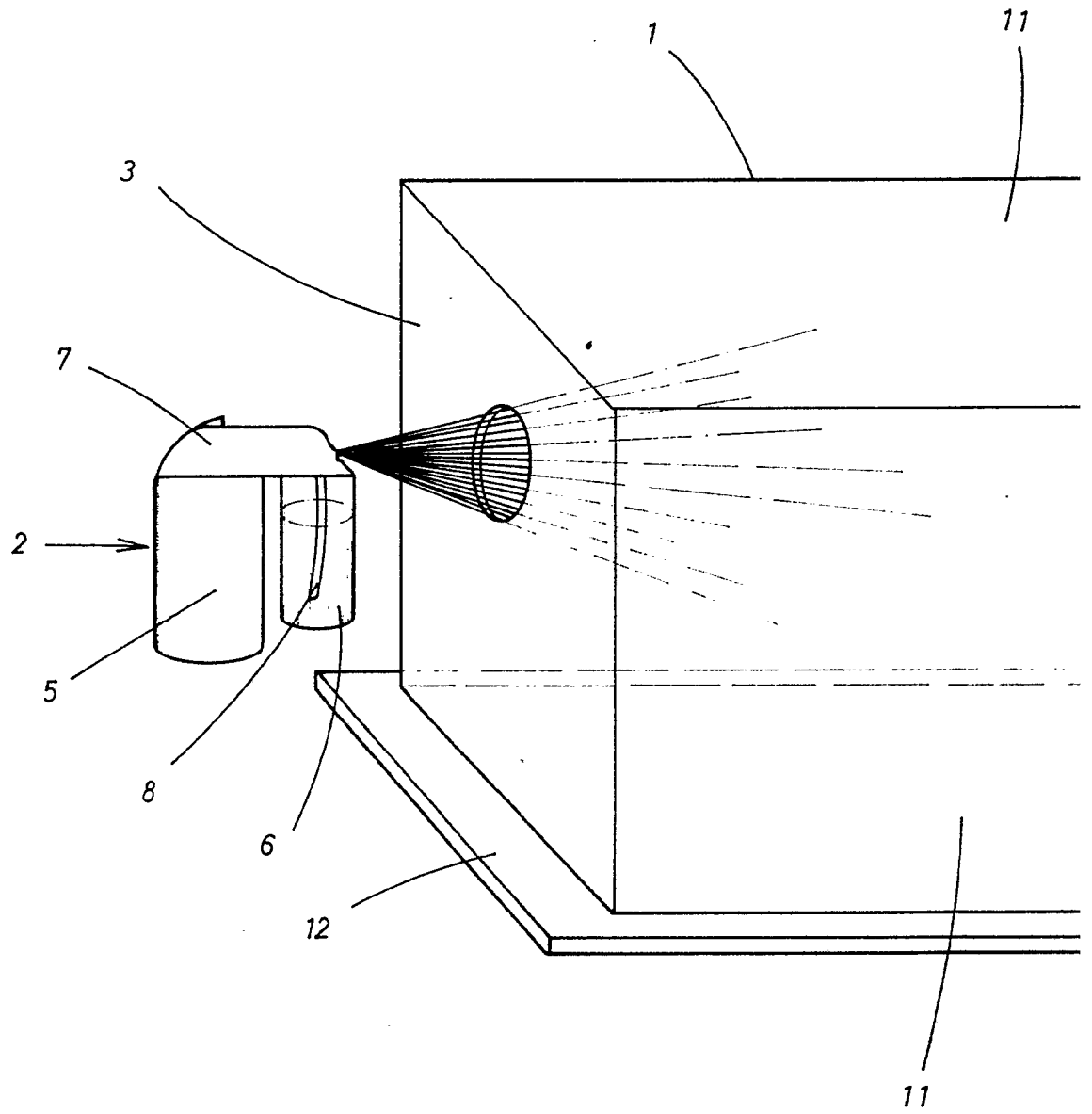




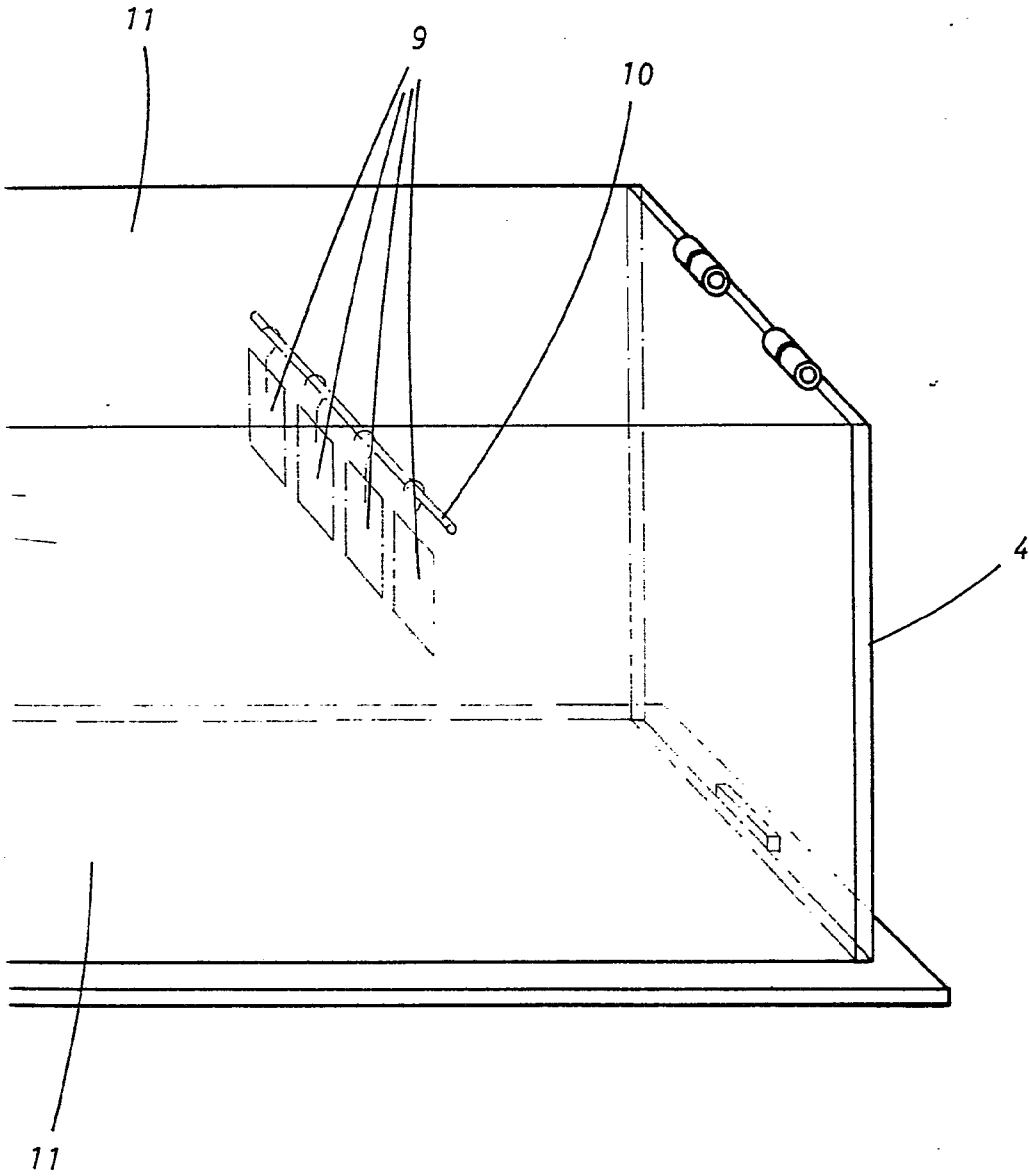
Barcelona, 28 JUL. 1977
P.A.



D. JOSE RETLLA PUJALS



Escala variable



Barcelona, 28 JUL. 1977
P. A.

A handwritten signature or scribble consisting of several overlapping, curved lines.