

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 817 057**

51 Int. Cl.:

B41M 1/10 (2006.01)

B41F 13/11 (2006.01)

C09D 11/023 (2014.01)

B41N 1/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2016 PCT/JP2016/072791**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.03.2017 WO17047268**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2016 E 16846141 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020 EP 3351397**

54 Título: **Método de impresión en huecograbado**

30 Prioridad:

18.09.2015 JP 2015184942

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

06.04.2021

73 Titular/es:

THINK LABORATORY CO., LTD. (50.0%)

1201-11 Takada Kashiwa-shi

Chiba 277-8525, JP y

KAO CORPORATION (50.0%)

72 Inventor/es:

SHIGETA, TATSUO;

MIZUSHIMA, RYUMA;

MATSUMOTO, YUTA y

UEDA, YASUFUMI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 817 057 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de impresión en huecograbado

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método de impresión en huecograbado que usa una tinta acuosa.

Antecedentes de la técnica

10 La impresión en huecograbado implica la formación de celdas de huecograbado que corresponden a la información de fabricación de planchas en un cilindro que sirve como material de base para planchas para preparar la superficie de la plancha, llenando cada una de las celdas con una tinta de huecograbado, y transfiriendo la tinta de huecograbado a un material que va a ser impreso.

15 En los últimos años, junto con el desarrollo de un producto que incorpore las consideraciones ambientales, una tinta de huecograbado acuosa con reducción de COV se ha llevado a la práctica. Sin embargo, la tinta de huecograbado acuosa es inferior en su propiedad de secado a una tinta de huecograbado con base de aceite. Por lo tanto, con el fin de reducir una cantidad de un vehículo de la tinta a secar, la tinta de huecograbado acuosa ha requerido una profundidad de celda de huecograbado de aproximadamente 14 µm, que es poco profunda en comparación con el caso de la tinta de huecograbado con base de aceite, es decir, aproximadamente 20 µm, para reducir una cantidad de transferencia de tinta.

20 Con el fin de resolver este problema, se ha propuesto un método de producción para un rodillo de fabricación de planchas y una tinta de huecograbado acuosa.

30 Por ejemplo, en el documento de patente 1, se divulga un rodillo de fabricación de planchas de huecograbado que incluye una capa de revestimiento de refuerzo de la superficie, que no tiene toxicidad y elimina la preocupación por la aparición de contaminación.

En el documento de patente 2, se ha divulgado que una propiedad de secado satisfactoria y la idoneidad para la impresión se logran mediante el uso de una composición de tinta de impresión de huecograbado acuosa que contiene entre 1 % en peso y 10 % en peso de un disolvente orgánico.

35 Documentos de la técnica anterior

Documento de patente

40 Documento de patente 1: JP 2007-125730 A
Documento de patente 2: JP 2002-188029 A

Sumario de la invención

Problemas que ha de resolver la invención

45 Sin embargo, en el documento de patente 1, se especifica que la profundidad de la celda de huecograbado es de 5 µm a 150 µm y se describe explícitamente una tinta acuosa específica, pero no se menciona su composición de tinta.

50 En la composición de tinta del documento de patente 2, se especifica una tinta, pero el número de líneas de huecograbado no se indica explícitamente y la profundidad de la celda usada en Ejemplos es de hasta 20 µm de profundidad.

55 El documento EP 1 072 407 A divulga un método de impresión en huecograbado, que comprende usar una tinta acuosa que tiene una viscosidad en copa tipo Zahn n.º 3 a 20 °C de 16 segundos y transferir 1 ml/m² o más y 7 ml/m² o menos de la tinta a un medio de impresión.

60 El documento EP 1 253 009 A divulga un método de producción de un material de empaque laminado impreso en fotograbado. De este modo, una película de base intermedia y/o una película termosellable se laminan en una película de base impresa en fotograbado, se usa un método de impresión en fotograbado que usa tintas de impresión en fotograbado con base de agua en el procedimiento de impresión en fotograbado y un método de laminación por extrusión que usa una resina polarizante que no requiere ningún agente de recubrimiento de anclaje para el procedimiento de laminación.

65 El documento JP 2007/238759 A aborda la cuestión de la evaporación de agua y alcohol de una tinta acuosa con el tiempo. Debido a dicha evaporación, las propiedades de la tinta cambian. Con el fin de evitar este cambio, el documento de la técnica anterior enseña la adición de agua y alcohol a fin de equilibrar las cantidades evaporadas.

En vista de lo anterior, un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un método de impresión en huecograbado por el cual se puede obtener una alta densidad de impresión y una excelente idoneidad de resaltado (reproducibilidad de una porción impresa que tiene una relación de área de puntos de semitono baja) incluso si se usa una plancha de huecograbado que tiene una alta resolución (p. ej., de 150 líneas/pulgada a 350 líneas/pulgada) y un espesor reducido (p. ej., de 3 μm a 15 μm).

Medios para resolver los problemas

Como resultado de investigaciones intensivas, los inventores de la presente invención han descubierto que el objetivo mencionado anteriormente se puede conseguir con un método de impresión en huecograbado, que incluye: usar una tinta acuosa que tiene una viscosidad en copa tipo Zahn n.º 3 a 20 °C de 11,0 segundos o más y 20,0 segundos o menos, y que tiene una tasa de evaporación del 30 % en masa o menos en una prueba de secado (que implica secar 1 g de la tinta a una temperatura de 40 °C y con un flujo de aire de 1.400 l/min durante 30 minutos); y transferir 1 ml/m² o más y 7 ml/m² o menos de la tinta a un medio de impresión.

Específicamente, se considera que, cuando se usa la tinta acuosa que tiene una viscosidad en copa tipo Zahn n.º 3 a 20 °C de 11 segundos o más y 18 segundos o menos, y una tasa de evaporación del 30 % en masa o menos en la prueba de secado (que implica secar 1 g de la tinta a una temperatura de 40 °C y con un flujo de aire de 1.400 l/min durante 30 minutos), el secado en las celdas de una plancha de huecograbado que tiene una alta resolución y un espesor reducido puede suprimirse para permitir que la relación de transferencia de la tinta a un sustrato de impresión se mantenga alta incluso para la tinta en celdas que tengan cada una un pequeño volumen, y por ende, se puede transferir incluso un punto más pequeño que el de la técnica relacionada, dando como resultado una satisfactoria idoneidad de resaltado.

Se considera que, cuando se usa una tinta acuosa que tiene una viscosidad en copa tipo Zahn n.º 3 a 20 °C de 11,0 segundos o más y 20,0 segundos o menos, y una tasa de evaporación del 30 % en masa o menos en la prueba de secado (que implica secar 1 g de la tinta a una temperatura de 40 °C y con un flujo de aire de 1.400 l/min durante 30 minutos), el secado en las celdas procede a disminuir la relación de transferencia de la tinta, y por ende, la idoneidad de resaltado es pobre.

Se prefiere que, en el método de impresión en huecograbado de acuerdo con una realización de la presente invención, una relación de transferencia de la tinta de una celda de huecograbado al medio de impresión sea del 50 % o más.

Se prefiere que, en el método de impresión en huecograbado de acuerdo con una realización de la presente invención, una celda de huecograbado tenga un volumen de 2 ml/m² o más y 8 ml/m² o menos.

Se prefiere que, en el método de impresión en huecograbado de acuerdo con una realización de la presente invención, una celda de huecograbado tenga una profundidad de 3 μm o más y 15 μm o menos.

Es adecuado que, en el método de impresión en huecograbado de acuerdo con una realización de la presente invención, un número de plancha de huecograbado sea de 150 líneas/pulgada o más y 350 líneas/pulgada o menos.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, por el método de impresión en huecograbado, que incluye: usar una tinta acuosa que tiene una viscosidad en copa tipo Zahn n.º 3 a 20 °C de 11,0 segundos o más y 20,0 segundos o menos, y que tiene una tasa de evaporación del 30 % en masa o menos en una prueba de secado (que implica secar 1 g de la tinta a una temperatura de 40 °C y con un flujo de aire de 1.400 l/min durante 30 minutos); y transferir 1 ml/m² o más y 7 ml/m² o menos de la tinta a un medio de impresión, se puede obtener una alta densidad de impresión y una excelente idoneidad de resaltado, incluso si se usa una plancha de huecograbado que tiene una alta resolución y un espesor reducido.

Modos para llevar a cabo la invención

[Plancha de huecograbado]

Al igual que una plancha de huecograbado que permite que se realice una impresión usando un método de impresión en huecograbado de la presente invención, se puede aplicar cualquier plancha de huecograbado realizada por un método de fabricación de planchas hasta ahora conocido. Por ejemplo, el método de impresión en huecograbado de la presente invención puede ser aplicado a una plancha de huecograbado realizada por un método de fabricación de planchas tal como un método convencional, un método de huecograbado en semitonos, o un método de grabado electrónico.

En el método convencional o en el método de huecograbado en semitonos, las celdas pueden formarse mediante la aplicación de una película fotosensible, exposición a la luz, desarrollo y grabado (método de grabado). El método de

grabado electrónico es un método que implica grabar mecánicamente celdas directamente en el cilindro con una aguja de grabado. En el método de formación de celdas por el método de grabado electrónico, las celdas se forman como pirámides cuadradas, y por ende, la transferencia de una tinta en una porción de resaltado es satisfactoria. En el método de grabado, las celdas se forman como rebajes poco profundos similares a una placa, y por ende, la transferencia de la tinta es más pobre debido a la obstrucción de la tinta en las celdas de la porción de resaltado, en la que las celdas son extremadamente pequeñas, que en el método de grabado electrónico. Sin embargo, en el método de grabado, las celdas se forman de manera que permitan el flujo de tinta en las intersecciones de las líneas de la trama en la parte más oscura, y por ende, el método de grabado tiene ventajas en el sentido de que la tinta puede transferirse de manera fiable a las intersecciones y el contorno de una letra puede ser un contorno sin dentado. Además, las celdas de la parte más oscura también son poco profundas, y por ende, el método de grabado es adecuado para la impresión usando una tinta de huecograbado acuosa. Asimismo, una plancha de huecograbado realizada por un método de fabricación de planchas por láser que implica exponer un cilindro a la luz a través del uso de un rayo láser es particularmente adecuado para el método de impresión en huecograbado de la presente invención. Esto es debido a que el método de impresión en huecograbado de la presente invención puede proporcionar alta densidad de impresión y excelente idoneidad de resaltado y, por ende, la fabricación de planchas es realizada de manera adecuada por el método de fabricación de planchas por láser capaz de proporcionar una plancha de huecograbado de alta resolución.

Desde los puntos de vista de la densidad de impresión y de una propiedad de secado, el volumen de cada una de las celdas de huecograbado es preferentemente 2 ml/m^2 o más y 8 ml/m^2 o menos, más preferentemente $2,5 \text{ ml/m}^2$ o más y 7 ml/m^2 o menos, aún más preferentemente 3 ml/m^2 o más y $6,5 \text{ ml/m}^2$ o menos.

Desde los puntos de vista de la densidad de impresión y de la propiedad de secado, la profundidad de cada una de las celdas de huecograbado es preferentemente $3 \mu\text{m}$ o más y $15 \mu\text{m}$ o menos, más preferentemente $4 \mu\text{m}$ o más y $13 \mu\text{m}$ o menos, aún más preferentemente $5 \mu\text{m}$ o más y $10 \mu\text{m}$ o menos.

Desde los puntos de vista de la densidad de impresión y de la propiedad de secado, un número de plancha de huecograbado es preferentemente 150 líneas/pulgada o más y 350 líneas/pulgada o menos, más preferentemente 175 líneas/pulgada o más y 300 líneas/pulgada o menos, aún más preferentemente 200 líneas/pulgada o más y 250 líneas/pulgada o menos.

Cuando el número de plancha de huecograbado es inferior a 150 líneas/pulgada, la propiedad de secado puede ser disminuida, y cuando el número de plancha de huecograbado es superior a 350 líneas/pulgada, la densidad de impresión puede disminuir.

La forma de cada una de las celdas no está particularmente limitada, y cualquier patrón, tal como una línea recta, una curva, un arco, una forma de zigzag, una forma helicoidal, una forma reticulada, una forma de panal, una forma rómbica, una forma triangular, una forma cuadrilateral, o una forma de patrón geométrico, puede usarse preferentemente. Una tonalidad se expresa cambiando el número distribuido de tales celdas del 100 % al 0 % de forma continua, o de forma continua con un cierto intervalo (p. ej., con un incremento del 10 %).

[Método de impresión]

La impresión en huecograbado implica: suministrar una tinta a la superficie de un cilindro de huecograbado que tiene celdas formadas en su superficie mientras gira el cilindro de huecograbado; quitar raspando la tinta con una rasqueta fijada en una posición predeterminada para dejar la tinta solo en las celdas; y poner en contacto a presión con el cilindro de huecograbado un medio de impresión suministrado de manera continua mediante el uso de un tambor de impresión que tiene una superficie formada de goma para transferir al medio de impresión solo la tinta de las celdas del cilindro de huecograbado, para, de este modo, imprimir un patrón.

Desde los puntos de vista de la densidad de impresión y de la propiedad de secado, la cantidad de la tinta que se va a transferir al medio de impresión es preferentemente 1 ml/m^2 o más y 7 ml/m^2 o menos, más preferentemente $1,5 \text{ ml/m}^2$ o más y 6 ml/m^2 o menos, aún más preferentemente 2 ml/m^2 o más y $5,6 \text{ ml/m}^2$ o menos. Resulta particularmente preferido que la cantidad de la tinta que se va a transferir al medio de impresión cuando se mide en una porción impresa de puntos de semitono al 100 % caiga dentro del intervalo mencionado anteriormente.

Desde el punto de vista de la idoneidad de resaltado, la relación de transferencia de la tinta de cada una de las celdas de huecograbado al medio de impresión es preferentemente del 50 % o más y del 100 % o menos, más preferentemente 55 % o más, aún más preferentemente 60 % o más. La relación de transferencia puede determinarse por la cantidad de transferencia de la tinta que se va a transferir al medio de impresión con respecto al volumen de la celda de huecograbado. Resulta particularmente preferido que una relación de transferencia cuando se mide para una celda en una porción impresa de puntos de semitono al 100 % caiga dentro del intervalo mencionado anteriormente.

La presión de la rasqueta puede ajustarse hasta el punto de que la tinta pueda quitarse raspando normalmente y no se produzca un empañamiento. Asimismo, como material para la rasqueta, un material cerámico, que es menos propenso a desgastarse, puede ser usado como un material de acero inoxidable en general.

El secado de la tinta puede ajustarse en función de una temperatura y un flujo de aire que no dañen el sustrato de impresión.

- 5 Se puede aumentar la velocidad de impresión en la medida en que el rodillo guía no se manche y no se produzca el desplazamiento de la tinta después de la absorción.

10 Para la impresión sobre una película de resina para el envasado de alimentos, los siguientes sistemas están disponibles: un sistema de impresión de superficie que implica realizar la impresión solo en una superficie de la película de resina correspondiente a una superficie de una bolsa; y un método (sistema de impresión inversa) que implica realizar la impresión en una superficie de la película de resina correspondiente a una superficie opuesta a una superficie de una bolsa, y laminar además otra película en la superficie de impresión. La tinta acuosa que se va a usar en la presente invención puede ser aplicada a cualquiera de los sistemas de impresión de superficie y al sistema de impresión inversa.

15 [Tinta acuosa]

20 La tinta acuosa que se va a usar en la presente invención contiene preferentemente un pigmento, un polímero, un disolvente orgánico soluble en agua, un tensioactivo y agua. "Partes por masa" y "% en masa" son cada uno un valor en un contenido sólido a menos que se especifique lo contrario.

25 La viscosidad en copa tipo Zahn n.º 3 a 20 °C de la tinta acuosa es de 11,0 segundos o más y 20,0 segundos o menos. Desde el punto de vista de la transferibilidad de la tinta, la viscosidad en copa tipo Zahn n.º 3 a 20 °C es preferentemente de 11,5 segundos o más, más preferentemente 12,0 segundos o más, aún más preferentemente 13,5 segundos o más y es preferentemente 19,0 segundos o menos, más preferentemente 18,0 segundos o menos, aún más preferentemente 17,5 segundos o menos.

30 Asimismo, desde el punto de vista de la transferibilidad de la tinta, la viscosidad en copa tipo Zahn n.º 3 a 20 °C de la tinta acuosa es de 11,0 segundos o más y 20,0 segundos o menos, preferentemente 11,5 segundos o más y 19,0 segundos o menos, más preferentemente 12,0 segundos o más y 18,0 segundos o menos.

35 Desde el punto de vista de la idoneidad de resaltado, la tinta acuosa es una tinta que tiene una tasa de evaporación de preferentemente 30 % en masa o menos, más preferentemente 25 % en masa o menos, aún más preferentemente 20 % en masa o menos en una prueba de secado (que implica secar 1 g de la tinta a una temperatura de 40 °C y con un flujo de aire de 1.400 l/min durante 30 minutos). La viscosidad de la tinta acuosa puede ajustarse en función de las clases y contenidos del polímero, del disolvente orgánico soluble en agua, del tensioactivo, y similares que se van a combinar.

40 [Pigmento]

La tinta acuosa que se va a usar en la presente invención puede contener un pigmento.

45 La clase del pigmento que se va a usar en la presente invención puede ser cualquiera de un pigmento inorgánico y un pigmento orgánico.

50 Los ejemplos del pigmento inorgánico incluyen negro de carbón y un óxido de metal. El negro de carbón se prefiere como pigmento inorgánico para una tinta negra. Los ejemplos de negro de carbón incluyen negro de horno, negro de lámpara térmica, negro de acetileno, y negro de humo. Como un pigmento inorgánico para una tinta blanca, se dan, por ejemplo, óxidos de metales, tales como dióxido de titanio, óxido de zinc, sílice, alúmina y óxido de magnesio.

Los ejemplos del pigmento orgánico incluyen un pigmento azoico, un pigmento diazoico, un pigmento de ftalocianina, un pigmento de quinacridona, un pigmento de isoindolinona, un pigmento de dioxazina, un pigmento de perileno, un pigmento de perinona, un pigmento de tioindigo, un pigmento de antraquinona, y un pigmento de quinoftalona.

55 La tonalidad no está particularmente limitada, y cualquiera de los pigmentos cromáticos, tales como el amarillo, magenta, cian, rojo, azul, naranja y verde, se pueden usar.

60 La forma del pigmento que se va a usar en la presente invención es una o más clases de pigmentos seleccionados entre un pigmento autodispersable y partículas en las que un pigmento se dispersa con un polímero.

[Pigmento autodispersable]

65 El pigmento autodispersable que puede ser usado en la presente invención significa un pigmento capaz de ser dispersado en un medio acuoso sin el uso de un tensioactivo o una resina, mediante la unión de una o más clases de grupos funcionales hidrófilos (un grupo hidrófilo aniónico, tal como un grupo carboxi o un grupo de ácido sulfónico, o un grupo hidrófilo catiónico, tal como un grupo de amonio cuaternario) a la superficie del pigmento directamente o a

través de otro grupo atómico, tal como un grupo alcanodiilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Con el fin de convertir el pigmento en un pigmento autodispersable, por ejemplo, una cantidad necesaria del grupo funcional hidrófilo puede unirse químicamente a la superficie del pigmento mediante un método convencional. Como productos comercialmente disponibles del pigmento autodispersable, se dan, por ejemplo: CAB-O-JET 200, CAB-O-JET 300, CAB-O-JET 352K, CAB-O-JET 250A, CAB-O-JET 260M, CAB-O-JET 270Y, CAB-O-JET 450A, CAB-O-JET 465M, CAB-O-JET 470Y, y CAB-O-JET 480V fabricados por Cabot Japan K.K.; BONJET CW-1 y BONJET CW-2 fabricados por Orient Chemical Industries Co., Ltd.; Aqua-Black 162 fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.; y SENSIJET Black SDP100, SDP1000, y SDP2000 fabricados por Sensient Industrial Colors. El pigmento autodispersable se usa preferentemente como un pigmento de dispersión acuosa dispersado en agua.

Desde el punto de vista de la densidad de impresión, el contenido del pigmento en la tinta es preferentemente de 1 % en masa o más y 20 % en masa o menos, más preferentemente 2 % en masa o más y 18 % en masa o menos, aún más preferentemente 3 % en masa o más y 15 % en masa o menos.

[Polímero]

La tinta acuosa que se va a usar en la presente invención contiene preferentemente un polímero desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión del pigmento y desde el punto de vista de mejorar la fijabilidad.

Al igual que el polímero que se va a usar en la presente invención, se puede usar preferentemente cualquier polímero soluble en agua y un polímero insoluble en agua.

Desde el punto de vista de la dispersión del pigmento y desde el punto de vista de la fijabilidad, el contenido del polímero en la tinta es preferentemente de 3 % en masa o más y 38 % en masa o menos, más preferentemente 5 % en masa o más y 30 % en masa o menos, aún más preferentemente 5 % en masa o más y 25 % en masa o menos.

[Polímero soluble en agua]

El polímero soluble en agua se refiere a tal polímero que, cuando el polímero se seca a 105 °C durante 2 horas para alcanzar una masa constante y luego se disuelve en 100 g de agua a 25 °C, su cantidad de disolución es de 10 g o más.

En el caso de un polímero aniónico, la cantidad de disolución es una cantidad de disolución cuando los grupos aniónicos del polímero son neutralizados al 100 % con hidróxido de sodio.

El polímero soluble en agua que se va a usar en la presente invención puede ser usado con el fin de dispersar el pigmento en la tinta con base de agua.

Los ejemplos del polímero que se va a usar incluyen poliéster, poliuretano, y un polímero a base de vinilo. De estos, desde el punto de vista de la estabilidad de la dispersión del pigmento, un polímero a base de vinilo obtenido mediante la polimerización por adición de un monómero de vinilo (un compuesto de vinilo, un compuesto de vinilideno, o un compuesto de vinileno) es preferible.

Los ejemplos del polímero a base de vinilo incluyen resinas acrílicas y resinas de estireno-acrílicas, tales como "Joncryl 690", "Joncryl 60", "Joncryl 6610", y "HPD-71" (todos ellos fabricados por BASF Japan Ltd.).

[Polímero insoluble en agua]

El polímero insoluble en agua se refiere a tal polímero que, cuando el polímero se seca a 105 °C durante 2 horas para alcanzar una masa constante y luego se disuelve en 100 g de agua a 25 °C, su cantidad de disolución es inferior a 10 g. La cantidad de disolución es preferentemente inferior a 5 g, más preferentemente inferior a 1 g. En el caso de un polímero aniónico, la cantidad de disolución es una cantidad de disolución cuando los grupos aniónicos del polímero son neutralizados al 100 % con hidróxido de sodio.

El polímero insoluble en agua puede usarse dispersándose en la tinta acuosa como partículas de polímero que contienen cada una el pigmento y partículas de polímero libres del pigmento. El polímero insoluble en agua que contiene el pigmento se denominará en lo sucesivo, a veces, "polímero insoluble en agua a", y el polímero insoluble en agua libre del pigmento se denominará en lo sucesivo, a veces, "polímero insoluble en agua b".

[Polímero insoluble en agua a]

Los ejemplos del polímero insoluble en agua a que sirve como el polímero que contiene el pigmento incluyen poliéster, poliuretano, y un polímero a base de vinilo. De estos, desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de almacenamiento de la tinta con base acuosa, un polímero a base de vinilo obtenido mediante la polimerización por adición de un monómero de vinilo (un compuesto de vinilo, un compuesto de vinilideno, o un compuesto de vinileno) es preferible.

5 El polímero a base de vinilo es preferentemente un polímero a base de vinilo obtenido por copolimerización de una mezcla de monómeros que contiene un monómero iónico (a-1) (en lo sucesivo denominado a veces como "componente (a-1)") y un monómero hidrófobo (a-2) (en lo sucesivo denominado a veces como "componente (a-2)") (en lo sucesivo denominado a veces simplemente como "mezcla de monómeros"). Este polímero a base de vinilo tiene una unidad constitutiva derivada del componente (a-1) y una unidad constitutiva derivada del componente (a-2).

[Monómero iónico (a-1)]

10 El monómero iónico (a-1) se usa preferentemente como componente monomérico del polímero insoluble en agua desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión de las partículas poliméricas que contienen pigmento en la tinta. Los ejemplos de monómero iónico incluyen un monómero aniónico y un monómero catiónico. De estos, se prefiere un monómero aniónico.

15 Los ejemplos de monómero aniónico incluyen un monómero de ácido carboxílico, un monómero de ácido sulfónico y un monómero de ácido fosfórico.

20 Los ejemplos de monómero de ácido carboxílico incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico y ácido 2-metacriloximetilsuccínico.

De los monómeros aniónicos mencionados anteriormente, desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión de las partículas poliméricas que contienen pigmento en la tinta, resultan preferidos los monómeros de ácido carboxílico, y el ácido acrílico y el ácido metacrílico resultan más preferidos.

25 [Monómero hidrófobo (a-2)]

30 El monómero hidrófobo (a-2) se usa preferentemente como componente monomérico del polímero insoluble en agua desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión de las partículas poliméricas que contienen pigmento en la tinta. Los ejemplos de monómero hidrófobo incluyen un (met)acrilato de alquilo, un monómero que contiene un grupo aromático y un macromonómero.

35 El (met)acrilato de alquilo es preferentemente un (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 18 átomos de carbono, y ejemplos de los mismos incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de (iso)propilo, (met)acrilato de (iso o terciario)-butilo, (met)acrilato de (iso)amilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de (iso)octilo, (met)acrilato de (iso)decilo, (met)acrilato de (iso)dodecilo, y (met)acrilato de (iso)estearilo.

40 "(Iso o terciario)" e "(iso)" significan tanto un caso en el que esos grupos están presentes como un caso en el que esos grupos no están presentes, y representan normal en el caso en que esos grupos no están presentes. Asimismo, "(meta)acrilato" representa acrilato y/o metacrilato.

45 El monómero que contiene un grupo aromático es preferentemente un monómero de vinilo que tiene un grupo aromático que tiene de 6 a 22 átomos de carbono que puede tener un sustituyente que contiene un heteroátomo, más preferentemente un monómero a base de estireno o un (met)acrilato que contiene un grupo aromático.

El monómero a base de estireno es preferentemente estireno, 2-metilestireno, o divinilbenceno, más preferentemente estireno.

50 Asimismo, el (met)acrilato que contiene un grupo aromático es preferentemente (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenoxietilo, o similares, más preferentemente (met)acrilato de bencilo.

55 El macromonómero es un compuesto que tiene un grupo funcional polimerizable en un terminal del mismo y que tiene un peso molecular promedio en número de 500 o más y 100.000 o menos, y es preferentemente usado como componente monomérico del polímero insoluble en agua desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión de las partículas poliméricas que contienen pigmento en la tinta. El grupo funcional polimerizable presente en un terminal es preferentemente un grupo acrililoiloxi o un grupo metacrililoiloxi, más preferentemente un grupo metacrililoiloxi.

60 El peso molecular promedio en número del macromonómero es preferentemente 1.000 o más y 10.000 o menos. El peso molecular promedio en número se mide por un método de cromatografía de permeación en gel usando, como disolvente, cloroformo que contiene 1 mmol/l de dodecildimetilamina con el uso de poliestireno como material de referencia.

65 Desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión de las partículas poliméricas que contienen pigmento en la tinta, el macromonómero es preferentemente un macromonómero a base de monómeros que contiene un grupo aromático o un macromonómero a base de silicona, más preferentemente un macromonómero a base de monómeros

que contiene un grupo aromático.

Al igual que un monómero que contiene un grupo aromático que constituye un macromonómero a base de monómeros que contiene un grupo aromático, se dan los monómeros que contienen un grupo aromático mencionado anteriormente. De estos, resultan preferidos el estireno y el (met)acrilato de bencilo, y el estireno resulta más preferido.

Los ejemplos específicos del macromonómero a base de estireno incluyen AS-6(S), AN-6(S), y HS-6(S) fabricados por Toagosei Co., Ltd.

Un ejemplo del macromonómero a base de silicona es un organopolisiloxano que tiene un grupo funcional polimerizable en un terminal del mismo.

Para el monómero hidrófobo (a-2), pueden usarse dos o más clases de los monómeros mencionados anteriormente. El monómero a base de estireno, el (met)acrilato que contiene un grupo aromático, y el macromonómero pueden usarse en combinación, y en particular, el macromonómero se usa preferentemente en combinación con otro monómero hidrófobo.

[Monómero no iónico (a-3)]

Para el polímero insoluble en agua, desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión de las partículas poliméricas que contienen pigmento en la tinta, resulta preferido usar posteriormente un monómero no iónico (a-3) (en adelante denominado a veces "componente (a-3)") como componente monomérico. El monómero no iónico es un monómero que tiene altas afinidades con el agua y un disolvente orgánico soluble en agua, y es, por ejemplo, un monómero que contiene un grupo hidroxilo o un polialquilenglicol.

Los ejemplos del componente (a-3) incluyen (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilatos de polialquilenglicol, tales como polipropilenglicol (n=2 a 30, n representa un número promedio de moles de un grupo oxialquilenos añadido. Lo mismo se aplicará en lo sucesivo, (met)acrilato y (met)acrilato de polietilenglicol (n=2 a 30), (met)acrilatos de alcoxi polialquilenglicol, tales como (met)acrilato de metoxipolietilenglicol (n=1 a 30), y fenoxi (copolímero de etilenglicol-propilenglicol) (n=1 a 30, etilenglicol en el mismo: n=1 a 29) (met)acrilato.

Los ejemplos específicos del componente (a-3) que está disponible comercialmente incluyen: NK Ester TM-20G, TM-40G, TM-90G, y TM-230G fabricados por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.; y BLEMMER PE-90, PE-200, PE-350, PME-100, PME-200, PME-400, PP-500, PP-800, PP-1000, AP-150, AP-400, AP-550, 50PEP-300, 50POEP-800B, y 43PAPE-600B fabricados por NOF Corporation.

Los componentes (a-1) a (a-3) mencionados anteriormente pueden usarse solos o como una mezcla de los mismos.

(Contenido de cada componente o unidad constitutiva en la mezcla de monómeros o en el polímero)

Los contenidos de los componentes (a-1) a (a-3) de la mezcla de monómeros en el momento de la producción del polímero a base de vinilo (contenidos en términos de cantidades no neutralizadas. lo mismo se aplica en lo sucesivo) o los contenidos de las unidades constitutivas derivadas de los componentes (a-1) a (a-3) en el polímero insoluble en agua son aquellos que se describen a continuación desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión de las partículas poliméricas que contienen pigmento en la tinta.

El contenido del componente (a-1) es preferentemente de 3 % en masa o más y 40 % en masa o menos, más preferentemente 5 % en masa o más y 30 % en masa o menos, aún más preferentemente 7 % en masa o más y 20 % en masa o menos.

El contenido del componente (a-2) es preferentemente de 5 % en masa o más y 86 % en masa o menos, más preferentemente 10 % en masa o más y 80 % en masa o menos, aún más preferentemente 20 % en masa o más y 60 % en masa o menos.

El contenido del componente (a-3) es preferentemente de 5 % en masa o más y 60 % en masa o menos, más preferentemente 10 % en masa o más y 55 % en masa o menos, aún más preferentemente 15 % en masa o más y 40 % en masa o menos.

Asimismo, la relación de masa "[componente (a-1)/componente (a-2)]" es preferentemente de 0,01 a 1, más preferentemente de 0,05 a 0,60, aún más preferentemente de 0,10 a 0,30.

El monómero iónico (a-1) es un grupo de dispersión que usa la repulsión de carga eléctrica en la tinta, y el monómero no iónico (a-3) es un grupo de dispersión que usa la repulsión estérica en la tinta. La adición del monómero no iónico (a-3) al monómero hidrófobo (a-2) y al monómero iónico (a-1) mejora aún más la estabilidad de las partículas poliméricas que contienen pigmento en la tinta, lo que da como resultado una mayor estabilidad de la tinta.

Asimismo, cuando una tinta se seca, el agua se volatiliza primero en muchos casos. Cuando, en medios de dispersión (agua y disolventes orgánicos solubles en agua A y B), el agua (medio de dispersión que tiene una constante dieléctrica alta y aumenta la repulsión de carga eléctrica de una dispersión entre la mayor parte de los medios de dispersión) disminuye, la propiedad de repulsión de carga eléctrica de la dispersión se reduce notablemente para disminuir la estabilidad de la tinta, lo que da como resultado una degradación de la propiedad de eyección. A este respecto, cuando se usa también el monómero no iónico (se introduce el grupo de repulsión estérica) además del monómero iónico, un estado en el que la estabilidad de las partículas poliméricas que contienen pigmento es alta puede mantenerse por el grupo no iónico (grupo de repulsión estérica) incluso en condiciones en las que el agua se volatiliza para disminuir la constante dieléctrica del medio de dispersión y, por ende, el grupo de repulsión de carga eléctrica apenas funciona.

(Producción del polímero insoluble en agua a)

El polímero insoluble en agua a se produce mediante la copolimerización de una mezcla de monómeros por un método de polimerización conocido. El método de polimerización es preferentemente un método de polimerización en solución.

Un disolvente que se va a usar en el método de polimerización en solución no se limita, sino que es preferentemente un disolvente orgánico polar, tal como un alcohol alifático que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, una cetona, un éter, o un éster. Los ejemplos específicos del mismo incluyen metanol, etanol, acetona y metil etil cetona. De estos, metil etil cetona resulta preferida desde el punto de vista de la propiedad de disolución del disolvente para el polímero insoluble en agua.

En la polimerización, puede usarse un iniciador de polimerización y un agente de transferencia de la cadena de polimerización. El iniciador de polimerización es preferentemente un compuesto azoico, más preferentemente 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo). El agente de transferencia de la cadena de polimerización es preferentemente un mercaptano, más preferentemente 2-mercaptoetanol.

Las condiciones de polimerización preferidas varían dependiendo de, por ejemplo, la clase de iniciador de polimerización, pero desde el punto de vista de la reactividad del iniciador de polimerización, una temperatura de polimerización es preferentemente de 50 °C o más y 90 °C o menos, y un tiempo de polimerización es preferentemente de 1 hora o más y 20 horas o menos. Asimismo, una atmósfera de polimerización es preferentemente una atmósfera de gas nitrógeno o una atmósfera de gas inerte tal como argón.

Tras la finalización de la reacción de polimerización, el polímero generado puede ser aislado de la solución de reacción por un método conocido, por ejemplo, reprecipitación o evaporación de disolventes. Asimismo, un monómero que no haya reaccionado y similares puede ser eliminado del polímero obtenido por reprecipitación, separación en membrana, cromatografía, un método de extracción o similares.

Desde el punto de vista de mejorar la productividad de una dispersión acuosa de las partículas poliméricas que contienen pigmento, el polímero insoluble en agua a se usa preferentemente mientras se mantiene la forma de una solución polimérica sin la eliminación del disolvente usado en la reacción de polimerización, con el fin de usar el disolvente orgánico contenido como un disolvente orgánico que se va a usar en una etapa I que se describirá más adelante.

Desde el punto de vista de mejorar la productividad de la dispersión acuosa de las partículas poliméricas que contienen pigmento, la concentración de contenido sólido de la solución de polímero insoluble en agua a es preferentemente del 30 % en masa o más, más preferentemente 40 % en masa o más, y es preferentemente 60 % en masa o menos, más preferentemente 50 % en masa o menos.

Desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión de las partículas poliméricas que contienen pigmento en la tinta y desde el punto de vista de mejorar la fuerza de fijación de la tinta a un medio de grabación, el peso molecular promedio en peso del polímero insoluble en agua a que se va a usar en la presente invención es preferentemente de 20.000 o más y 500.000 o menos, más preferentemente 30.000 o más y 300.000 o menos, aún más preferentemente 50.000 o más y 200.000 o menos.

Desde los puntos de vista de la dispersibilidad del pigmento y la adsorbibilidad del polímero, el valor de ácido del polímero insoluble en agua a que se va a usar en la presente invención es preferentemente de 50 o más y 140 o menos, más preferentemente 60 o más y 130 o menos, aún más preferentemente 70 o más y 120 o menos.

El peso molecular promedio en peso y el valor de ácido pueden medirse mediante métodos que se describirán más adelante en Ejemplos.

[Partículas poliméricas que contienen cada una un pigmento (partículas poliméricas que contienen pigmento)]

Las partículas poliméricas que contienen pigmento son partículas que tienen cada una el polímero insoluble en agua adherido a la superficie del pigmento, y el polímero insoluble en agua permite que el pigmento se disperse de forma estable en el agua y en la tinta.

(Producción de partículas poliméricas que contienen pigmento)

Las partículas poliméricas que contienen pigmento pueden ser producidas eficientemente como una dispersión acuosa por un método que incluye las siguientes etapa I y etapa II.

En la producción de las partículas poliméricas que contienen pigmento por el método de producción que incluye las etapas I y II, el pigmento y el polímero a no están químicamente unidos entre sí, pero están en un estado de adsorción irreversible. En la tinta, el pigmento y el polímero siempre se adsorben el uno al otro, es decir, presentes como partículas poliméricas que contienen cada una el pigmento. Por otra parte, las "partículas poliméricas insolubles en agua" pueden usarse como componente de la tinta, como se describe más adelante, pero tienen la siguiente diferencia: mientras que las partículas poliméricas que contienen pigmento son partículas poliméricas que contienen cada una el pigmento (el pigmento y el polímero se adsorben irreversiblemente el uno al otro), las partículas poliméricas insolubles en agua son partículas poliméricas libres del pigmento.

Etapa I: una etapa que consiste en someter una mezcla que contiene el polímero insoluble en agua a, un disolvente orgánico, un pigmento, y agua (en lo sucesivo denominado a veces "mezcla de pigmentos") al tratamiento de dispersión, para obtener de este modo una dispersión de las partículas poliméricas que contienen pigmento.

Etapa II: una etapa que consiste en eliminar el disolvente orgánico de la dispersión obtenida en la etapa I, para obtener de este modo una dispersión acuosa de las partículas poliméricas que contienen pigmento (en lo sucesivo denominado a veces "dispersión acuosa del pigmento").

Asimismo, una etapa III, que es una etapa opcional, puede realizarse más adelante.

Etapa III: una etapa que consiste en realizar un tratamiento de reticulación mezclando la dispersión acuosa obtenida en la etapa II y un agente de reticulación, para obtener de este modo una dispersión acuosa.

(Etapa I)

En la etapa I, un método que implica primero disolver el polímero insoluble en agua a en el disolvente orgánico, y luego agregar y mezclar el pigmento, agua, y según sea necesario, un neutralizador, resulta preferido un tensioactivo, y similares en la solución de disolvente orgánico resultante para obtener una dispersión de aceite en agua. El orden de adición en la solución de disolvente orgánico del polímero insoluble en agua no está limitado, pero resulta preferido que el agua, el neutralizador, y el pigmento se agreguen en el orden indicado.

El disolvente orgánico para disolver el polímero insoluble en agua a no está limitado, pero desde el punto de vista de la facilidad de eliminación del disolvente orgánico en la etapa II, es preferentemente un alcohol alifático que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, una cetona, un éter, un éster, o similares, más preferentemente una cetona, aún más preferentemente metil etil cetona. Cuando el polímero insoluble en agua se sintetiza por el método de polimerización en solución, el disolvente usado en la polimerización puede usarse tal cual. El tratamiento de eliminación de disolventes orgánicos se realiza en la etapa II y, por ende, el disolvente orgánico mencionado anteriormente no se incorpora a las partículas poliméricas que contienen un pigmento final.

Cuando el polímero insoluble en agua a es un polímero aniónico, los grupos aniónicos en el polímero insoluble en agua pueden neutralizarse usando un neutralizador. Cuando se usa el neutralizador, la neutralización se realiza preferentemente de manera que se alcance un pH de 7 o más y 11 o menos. Los ejemplos del neutralizador incluyen bases, tales como hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidróxido de potasio, amoníaco y varias aminas. Asimismo, el polímero insoluble en agua puede ser neutralizado de antemano.

Desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión de las partículas poliméricas que contienen pigmento en cada una de las tintas y la dispersión acuosa del pigmento, el grado de neutralización de los grupos aniónicos del polímero insoluble en agua a es preferentemente de 0,3 mol o más y 3,0 mol o menos, más preferentemente 0,4 mol o más y 2,0 mol o menos, aún más preferentemente 0,5 mol o más y 1,5 mol o menos, con respecto a 1 mol de los grupos aniónicos.

En el presente documento, el grado de neutralización es el cociente del equivalente molar del neutralizador por la cantidad molar de los grupos aniónicos del polímero insoluble en agua.

(Contenido de cada componente en la mezcla de pigmentos)

Desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión de las partículas poliméricas que contienen pigmento en la tinta para impresión en huecograbado y en la dispersión acuosa del pigmento y desde el punto de vista de mejorar la productividad de la dispersión acuosa del pigmento, el contenido del pigmento en la mezcla de pigmentos es preferentemente de 10 % en masa o más y 30 % en masa o menos, más preferentemente 12 % en masa o más y 27 % en masa o menos, aún más preferentemente 14 % en masa o más y 25 % en masa o menos.

Desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión de la dispersión acuosa del pigmento y la estabilidad de almacenamiento de la tinta para la impresión en huecograbado, el contenido del polímero insoluble en agua a en

la mezcla de pigmentos es preferentemente de 2,0 % en masa o más y 15 % en masa o menos, más preferentemente 4,0 % en masa o más y 12 % en masa o menos, aún más preferentemente 5,0 % en masa o más y 10 % en masa o menos.

5 Desde el punto de vista de mejorar la humectabilidad con respecto al pigmento y la adsorbibilidad del polímero insoluble en agua con respecto al pigmento, el contenido del disolvente orgánico en la mezcla de pigmentos es preferentemente de 10 % en masa o más y 35 % en masa o menos, más preferentemente 12 % en masa o más y 30 % en masa o menos, aún más preferentemente 15 % en masa o más y 25 % en masa o menos.

10 Desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión de la dispersión acuosa del pigmento y desde el punto de vista de mejorar la productividad de la dispersión acuosa del pigmento, el contenido del agua en la mezcla de pigmentos es preferentemente de 40 % en masa o más y 75 % en masa o menos, más preferentemente 45 % en masa o más y 70 % en masa o menos, aún más preferentemente 50 % en masa o más y 65 % en masa o menos.

15 Desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión de la dispersión acuosa del pigmento y la estabilidad de almacenamiento de la tinta para la impresión en huecograbado, la relación de masa "[pigmento/polímero insoluble en agua]" del pigmento al polímero insoluble en agua es preferentemente de 30/70 a 90/10, más preferentemente de 40/60 a 85/15, aún más preferentemente de 50/50 a 75/25.

20 En la etapa I, además, la mezcla de pigmentos se dispersa para obtener un producto de tratamiento de dispersión. Un método de dispersión para obtener el producto de tratamiento de dispersión no está particularmente limitado. Las partículas de pigmento pueden atomizarse hasta que su diámetro medio de partícula se convierta en un diámetro de partícula deseado solo por dispersión principal, pero resulta preferido que la mezcla de pigmentos se someta a una dispersión preliminar, y que luego se someta además a la dispersión principal mediante la aplicación de una tensión de cizalla con el fin de controlar el diámetro medio de partícula de las partículas del pigmento respecto al diámetro de partícula deseado.

30 La temperatura en la dispersión preliminar de la etapa I es preferentemente de 0 °C o más, y es preferentemente 40 °C o menos, más preferentemente de 30 °C o menos, aún más preferentemente 20 °C o menos, y un tiempo de dispersión es preferentemente de 0,5 horas o más y 30 horas o menos, más preferentemente 1 hora o más y 20 horas o menos, aún más preferentemente 1 hora o más y 10 horas o menos.

35 En la dispersión preliminar de la mezcla de pigmentos, un aparato de mezcla y agitación de uso general, tal como un álabe de anclaje o un álabe de dispersión, se pueden usar. De estos, se prefiere un aparato de agitación y mezcla de alta velocidad.

40 Como medio para aplicar una tensión de cizalla en la dispersión principal, se dan, por ejemplo: máquinas amasadoras, tales como un molino de rodillos y una amasadora; homogeneizadores de alta presión, tales como microfluidizador (fabricado por Microfluidics Corp.); y máquinas de dispersión de tipo medio, tales como un agitador de pintura y un molino de bolas. Los ejemplos disponibles comercialmente de las máquinas de dispersión de tipo medio incluyen el molino Ultra Apex (fabricado por Kotobuki Industries Co., Ltd.) y el molino PICO (fabricado por Asada Iron Works Co., Ltd.). Estos aparatos pueden usarse en combinación con los mismos. De estos, desde el punto de vista de reducir el diámetro de partícula del pigmento, se usa preferentemente un homogeneizador de alta presión.

45 Cuando la dispersión principal se realiza usando el homogeneizador de alta presión, el pigmento puede ser controlado para tener un diámetro de partícula deseado mediante el control de una presión de tratamiento y el número de pasadas.

50 Desde el punto de vista de la productividad y la eficiencia económica, la presión del tratamiento es preferentemente de 60 MPa o más y 200 MPa o menos, más preferentemente 100 MPa o más y 180 MPa o menos, aún más preferentemente 130 MPa o más y 180 MPa o menos.

Asimismo, el número de pasadas es preferentemente de 3 o más y 30 o menos, más preferentemente 5 o más y 25 o menos.

55 (Etapa II)

60 En la etapa II, el disolvente orgánico se elimina de la dispersión obtenida por un método conocido, y así se puede obtener una dispersión acuosa de las partículas poliméricas que contienen pigmento. Resulta preferido que el disolvente orgánico en la dispersión acuosa obtenida que contiene las partículas poliméricas que contienen pigmento sea sustancialmente eliminado, pero el disolvente orgánico puede permanecer siempre y cuando el objetivo de la presente invención no se vea afectado. La cantidad del disolvente orgánico residual es preferentemente de 0,1 % en masa o menos, más preferentemente 0,01 % en masa o menos.

65 Asimismo, según sea necesario, la dispersión puede someterse a un tratamiento de calentamiento y agitación antes de la evaporación del disolvente orgánico.

La dispersión acuosa obtenida de las partículas poliméricas que contienen pigmento es tal que las partículas poliméricas insolubles en agua sólidas que contienen cada una el pigmento se dispersan en medios en los que el agua sirve como medio principal. En este caso, la forma de las partículas del polímero insoluble en agua no está particularmente limitada, y solo es necesario que cada una de las partículas esté formada por al menos el pigmento y el polímero insoluble en agua. Los ejemplos de los mismos incluyen: una forma de partícula en la que el pigmento está encapsulado en el polímero insoluble en agua; una forma de partícula en la que el pigmento se dispersa de manera uniforme en el polímero insoluble en agua; una forma de partícula en la que el pigmento se expone en la superficie de cada una de las partículas del polímero insoluble en agua; y una mezcla de los mismos.

10 (Etapa III)

La etapa II, que es una etapa opcional, es una etapa que consiste en realizar un tratamiento de reticulación mezclando la dispersión acuosa obtenida en la etapa II y un agente de reticulación, para obtener de este modo una dispersión acuosa.

15 En este caso, cuando el polímero insoluble en agua es un polímero aniónico insoluble en agua que tiene un grupo aniónico, el agente de reticulación es preferentemente un compuesto que tiene un grupo funcional capaz de reaccionar con el grupo aniónico, más preferentemente un compuesto que tiene 2 o más, preferentemente 2 a 6 de los grupos funcionales en la molécula.

20 Los ejemplos adecuados del agente de reticulación incluyen un compuesto que tiene 2 o más grupos epoxi en la molécula, un compuesto que tiene 2 o más grupos de oxazolona en la molécula, y un compuesto que tiene 2 o más grupos isocianato en la molécula. De estos, resulta preferido un compuesto que tiene 2 o más grupos epoxi en la molécula, y resulta más preferido éter poliglicidílico de trimetilol propano.

25 Desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión de la dispersión acuosa del pigmento y desde el punto de vista de facilitar la preparación de la tinta para la impresión en huecograbado, la concentración de componentes no volátiles (concentración de contenido sólido) de la dispersión acuosa del pigmento obtenido es preferentemente del 10 % en masa o más y del 30 % en masa o menos, más preferentemente 15 % en masa o más y 25 % en masa o menos.

30 Desde el punto de vista de reducir las partículas gruesas, el diámetro medio de partícula de las partículas poliméricas que contienen pigmento en la dispersión acuosa del pigmento es preferentemente de 30 nm o más y 200 nm o menos, más preferentemente 40 nm o más y 180 nm o menos, aún más preferentemente 50 nm o más y 170 nm o menos.

35 El diámetro medio de partícula de las partículas poliméricas que contienen pigmento se mide por un método que se describirá más adelante en Ejemplos.

40 Asimismo, el diámetro medio de partícula de las partículas poliméricas que contienen pigmento en la tinta acuosa es el mismo que el diámetro medio de partícula en la dispersión acuosa del pigmento, y un modo preferido del diámetro medio de partícula es el mismo que el modo preferido del diámetro medio de partículas en la dispersión acuosa del pigmento.

45 (Contenido de cada componente de las partículas poliméricas que contienen pigmento en la tinta acuosa)

Desde el punto de vista de la densidad de impresión, el contenido del pigmento en la tinta es preferentemente de 1 % en masa o más y 20 % en masa o menos, más preferentemente 2 % en masa o más y 18 % en masa o menos, aún más preferentemente 3 % en masa o más y 15 % en masa o menos.

50 Desde los puntos de vista de la densidad de impresión y de la fijabilidad, el contenido de las partículas poliméricas que contienen pigmento en la tinta es preferentemente de 1 % en masa o más y 30 % en masa o menos, más preferentemente 3 % en masa o más y 25 % en masa o menos, aún más preferentemente 5 % en masa o más y 20 % en masa o menos.

55 Desde el punto de vista de fijabilidad, el contenido del polímero insoluble en agua en las partículas poliméricas que contienen pigmento en la tinta es preferentemente de 1 % en masa o más y 20 % en masa o menos, más preferentemente 2 % en masa o más y 15 % en masa o menos, aún más preferentemente 3 % en masa o más y 10 % en masa o menos.

60 [Polímero insoluble en agua b]

65 El polímero insoluble en agua b está formado por partículas poliméricas libres del pigmento. Como un componente del mismo, se dan, por ejemplo, una resina acrílica, una resina a base de estireno, una resina a base de uretano, una resina a base de poliéster, una resina de estireno-acrílica, una resina a base de butadieno, una resina a base de estireno-butadieno, una resina a base de cloruro de vinilo, una resina a base de acetato de vinilo, y una resina a base de silicona acrílica. De estos, resulta preferido una resina acrílica desde el punto de vista de acelerar una propiedad

de secado en un sustrato de impresión para mejorar la solidez al frotamiento de un producto impreso.

Asimismo, desde el punto de vista de mejorar la productividad de la tinta con base de agua, el polímero insoluble en agua b se usa preferentemente como líquido de dispersión que contiene partículas de polímero insoluble en agua. Al igual que las partículas de polímero insoluble en agua, se pueden usar aquellas que se sintetizan adecuadamente o se puede usar un producto disponible comercialmente.

El polímero insoluble en agua b se produce mediante la copolimerización de una mezcla de monómeros por un método de polimerización conocido. Los ejemplos preferidos del método de polimerización incluyen un método de polimerización en emulsión y un método de polimerización en suspensión. De estos, resulta más preferido un método de polimerización en emulsión.

Un iniciador de polimerización puede usarse en la polimerización. Los ejemplos del iniciador de polimerización incluyen un persulfato y un iniciador de polimerización azoico soluble en agua. De estos, un persulfato, tal como el persulfato de amonio o el persulfato de potasio, resulta preferido.

Un tensioactivo puede usarse en la polimerización. Los ejemplos del tensioactivo incluyen un tensioactivo no iónico, un tensioactivo aniónico y un tensioactivo catiónico. De estos, resulta preferido un tensioactivo no iónico desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión de las partículas de resina. Los ejemplos del tensioactivo no iónico incluyen un éter alquílico de polioxietileno, un éter alquilarílico de polioxietileno, un éster de ácido graso de polioxietileno, y un copolímero en bloque de oxietileno/oxipropileno. De estos, resulta preferido un éter alquílico de polioxietileno desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de la dispersión de las partículas de resina.

Las condiciones de polimerización preferidas varían dependiendo de, por ejemplo, la clase de iniciador de polimerización, pero una temperatura de polimerización es preferentemente de 50 °C o más y 90 °C o menos, y un tiempo de polimerización es preferentemente de 1 hora o más y 20 horas o menos. Asimismo, una atmósfera de polimerización es preferentemente una atmósfera de gas nitrógeno o una atmósfera de gas inerte tal como argón.

Tras la finalización de la reacción de polimerización, el polímero generado puede ser aislado de la solución de reacción por un método conocido, por ejemplo, reprecipitación o evaporación de disolventes. Asimismo, un monómero que no haya reaccionado y similares puede ser eliminado del polímero obtenido por reprecipitación, separación en membrana, cromatografía, un método de extracción o similares.

Desde el punto de vista de la compatibilidad de la tinta, el polímero insoluble en agua b se usa preferentemente como una dispersión polimérica usando agua como un medio de dispersión sin la eliminación del disolvente usado en la reacción de polimerización.

Los ejemplos disponibles comercialmente de la dispersión del polímero insoluble en agua b incluyen: resinas acrílicas, tales como "Neocryl A1127" (fabricada por DSM NeoResins, Inc., resina acrílica con base de agua autorreticulante aniónica) y "Joncryl 390" (fabricada por BASF Japan Ltd.); resinas de uretano, tales como "WBR-2018" y "WBR-2000U" (fabricadas por Taisei Fine Chemical Co., Ltd.); resinas de estireno-butadieno, tales como "SR-100" y "SR102" (ambas fabricadas por Nippon A & L Inc.); resinas de estireno-acrílico, tales como "Joncryl 7100", "Joncryl 734", y "538" (todas ellas fabricadas por BASF Japan Ltd.); resinas a base de cloruro de vinilo, tales como "Vinyblan 701" (fabricada por Nissin Chemical Industry Co., Ltd.).

Al igual que el polímero insoluble en agua b, se dan partículas dispersas en agua. La dispersión de las partículas de polímero insoluble en agua forma una película sobre un sustrato de impresión para mejorar la fijabilidad.

Desde el punto de vista de la fijabilidad de la tinta, el contenido del polímero insoluble en agua b en la tinta es preferentemente de 1 % en masa o más y 30 % en masa o menos, más preferentemente 2 % en masa o más y 20 % en masa o menos, aún más preferentemente 3 % en masa o más y 15 % en masa o menos. Cuando el contenido es inferior al límite inferior del intervalo mencionado anteriormente, la fijabilidad de la tinta se reduce, y cuando el contenido supera el límite superior, la estabilidad de almacenamiento de la tinta puede disminuir.

Desde el punto de vista de la fijabilidad, el peso molecular promedio en peso del polímero insoluble en agua b que se va a usar en la presente invención es preferentemente de 100.000 o más, más preferentemente 200.000 o más, aún más preferentemente 500.000 o más y es preferentemente 2.500.000 o menos, más preferentemente 1.000.000 o menos.

Asimismo, desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento de la tinta, el diámetro medio de partícula de las partículas de polímero insoluble en agua en la dispersión o en la tinta que contiene las partículas de polímero insoluble en agua es preferentemente de 10 nm o más, más preferentemente 30 nm o más, aún más preferentemente 50 nm o más y es preferentemente 300 nm o menos, más preferentemente 200 nm o menos, aún más preferentemente 150 nm o menos, incluso aún más preferentemente 130 nm o menos.

Desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento de la tinta, el valor de ácido del polímero insoluble en

agua b que se va a usar en la presente invención es preferentemente de 1 o más y 45 o menos, más preferentemente 3 o más y 40 o menos, aún más preferentemente 5 o más y 35 o menos.

5 El peso molecular promedio en peso y el diámetro medio de partícula del polímero insoluble en agua b se miden por los métodos descritos en Ejemplos.

Desde el punto de vista de la estabilidad de la tinta, la relación entre el pigmento y los polímeros insolubles en agua (cantidad total del polímero a y del polímero b) en la tinta que se va a usar en la presente invención es preferentemente de 100/20 a 100/300, más preferentemente de 100/30 a 100/280, aún más preferentemente de 100/50 a 100/250.

10 [Disolvente orgánico soluble en agua]

La tinta acuosa que se va a usar en la presente invención contiene preferentemente un disolvente orgánico soluble en agua desde el punto de vista de ajustar la viscosidad de la tinta y su cantidad de transferencia al medio de impresión.

15 El disolvente orgánico soluble en agua que se va a usar en la presente invención puede ser libremente usado independientemente de si el disolvente orgánico soluble en agua es un líquido o un sólido a temperatura normal. El disolvente orgánico soluble en agua tiene un punto de ebullición de preferentemente 100 °C o más y 260 °C o menos, más preferentemente 110 °C o más y 250 °C o menos, aún más preferentemente 120 °C o más y 240 °C o menos.

20 Cuando el punto de ebullición es inferior al límite inferior del intervalo mencionado anteriormente, se reduce la idoneidad de resaltado, y cuando el punto de ebullición supera el límite superior, la propiedad de secado puede disminuir.

25 El peso molecular del disolvente orgánico soluble en agua es preferentemente de 60 o más y 200 o menos, más preferentemente 80 o más y 190 o menos, aún más preferentemente 100 o más y 180 o menos.

Tal disolvente orgánico soluble en agua es preferentemente un glicol o un éter glicólico, más preferentemente un éter glicólico. Estos disolventes orgánicos solubles en agua pueden ser usados en combinación con los mismos.

30 Los ejemplos de glicol incluyen propilenglicol (188 °C), 1,2-butanodiol (194 °C), etilenglicol (197 °C), 3-metil-1,3-butanodiol (203 °C), 1,2-pentanodiol (210 °C), 2-metil-1,3-propanodiol (214 °C), 1,2-hexanodiol (224 °C), 1,3-propanodiol (230 °C), dipropilenglicol (231 °C), y dietilenglicol (244 °C). Los valores numéricos entre paréntesis representan los puntos de ebullición. Estos glicoles pueden usarse en combinación con los mismos. El glicol contiene preferentemente propilenglicol desde los puntos de vista de la propiedad de secado y de la idoneidad de resaltado de la tinta.

35 Los ejemplos de éter glicólico incluyen éter monometílico de etilenglicol (125 °C), éter monoisopropílico de etilenglicol (142 °C), éter monobutílico de etilenglicol (171 °C), éter monoisobutílico de etilenglicol (161 °C), éter monometílico de dietilenglicol (194 °C), éter monoisopropílico de dietilenglicol (207 °C), éter monobutílico de dietilenglicol (231 °C), éter monoisobutílico de dietilenglicol (220 °C), éter monometílico de propilenglicol (121 °C), éter monopropílico de propilenglicol (150 °C), éter monometílico de dipropilenglicol (187 °C), éter monometílico de tripropilenglicol (220 °C), éter dimetílico de dietilenglicol (162 °C), éter metilético de dietilenglicol (176 °C), éter dietílico de dietilenglicol (189 °C), y éter dimetílico de trietilenglicol (216 °C). Los valores numéricos en paréntesis representan los puntos de ebullición. Estos éteres glicólicos pueden usarse en combinación con los mismos. De estos éteres glicólicos, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoisopropílico de dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monoisobutílico de dietilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter metilético de dietilenglicol, y éter dietílico de dietilenglicol resultan preferidos desde los puntos de vista de la propiedad de secado y desde la idoneidad de resaltado de la tinta.

50 Desde el punto de vista de mejorar la idoneidad de resaltado y la propiedad de secado, el contenido del disolvente orgánico soluble en agua en la tinta es preferentemente de 10 % en masa o más y 35 % en masa o menos, más preferentemente 12 % en masa o más y 32 % en masa o menos, aún más preferentemente 13 % en masa o más y 30 % en masa o menos.

55 [Tensioactivo]

La tinta puede contener un tensioactivo. El tensioactivo se selecciona preferentemente entre un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico y un tensioactivo anfótero, y estos tensioactivos pueden usarse en combinación con los mismos.

60 De estos, desde el punto de vista de mejorar la capacidad de almacenamiento del líquido de dispersión, resulta particularmente preferido un tensioactivo no iónico. Los ejemplos del tensioactivo no aniónico incluyen tensioactivos a base de alcohol, a base de acetilenglicol, a base de silicona, y a base de flúor, y estos tensioactivos no iónicos pueden usarse en combinación con los mismos. Desde el punto de vista de humectabilidad a un sustrato de impresión, resulta particularmente preferido un tensioactivo a base de silicona.

65

Desde el punto de vista de la humectabilidad a un sustrato de impresión, el tensioactivo a base de alcohol es preferentemente un aducto de óxido de alquileo de un alcohol que tiene 6 o más y 30 o menos átomos de carbono.

5 Desde el mismo punto de vista anterior, el número de átomos de carbono del alcohol es preferentemente de 8 o más, más preferentemente 10 o más, aún más preferentemente 12 o más y es preferentemente 24 o menos, más preferentemente 22 o menos, aún más preferentemente 20 o menos.

10 Desde el mismo punto de vista anterior, el aducto de óxido de alquileo es preferentemente un aducto de óxido de etileno o un aducto de óxido de etileno y óxido de propileno, más preferentemente un aducto de óxido de etileno.

15 Como productos comercialmente disponibles del tensioactivo a base de alcohol, se dan, como aducto de óxido de etileno de alcohol laurílico, EMULGEN 108 (HLB: 12,1, número promedio de moles de OE agregado: 6), EMULGEN 109P (HLB: 13,6, número promedio de moles de OE agregado: 8), EMULGEN 120 (HLB: 15,3, número promedio de moles de OE agregado: 13), EMULGEN 147 (HLB: 16,3, número promedio de moles de OE agregado: 17), y EMULGEN 150 (HLB: 18,4, número promedio de moles de OE agregado: 44) fabricado por Kao Corporation. Aparte, se dan, por ejemplo, EMULGEN 707 (aducto de óxido de etileno de un alcohol secundario que tiene de 11 a 15 átomos de carbono, HLB: 12,1, número promedio de moles de OE agregado: 6) y EMULGEN 220 (aducto de óxido de etileno de un alcohol primario lineal que tiene de 16 a 18 átomos de carbono, HLB: 14,2, número promedio de moles de OE agregado: 13) fabricado por Kao Corporation.

20 Desde el punto de vista de la humectabilidad a un sustrato de impresión, los ejemplos del tensioactivo a base de acetilenglicol incluyen una o más clases de acetilenglicoles seleccionados entre 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol, 3,6-dimetil-4-octino-3,6-diol, y 2,5-dimetil-3-hexino-2,5-diol, y aductos de óxido de etileno de estos acetilenglicoles.

25 Como productos disponibles comercialmente de los mismos, se dan, por ejemplo: Surfynol 104 (2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol, número promedio de moles de OE agregado: 0, HLB: 3,0), Surfynol 104E (producto diluido al 50 % de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol con etilenglicol), Surfynol 104PG-50 (producto diluido al 50 % de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol con propilenglicol), y Surfynol 420 (aducto de OE de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol con un número promedio de moles de OE agregado de 1,3, HLB: 4,7) fabricado por Nissin Chemical Industry Co., Ltd. y Air Products & Chemicals, Inc.; y ACETYLENOL E13T (número promedio de moles de OE agregado: 1,3, HLB: 4,7) fabricado por Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.

35 Los ejemplos del tensioactivo a base de silicona incluyen, dimetilpolisiloxano, una silicona modificada con poliéter, una silicona modificada con amino, una silicona modificada con carboxi, metil-fenil-polisiloxano, una silicona modificada con ácido graso, una silicona modificada con alcohol, una silicona modificada con alcohol alifático, una silicona modificada con epoxi, una silicona modificada con flúor, una silicona cíclica, y una silicona modificada con alquilo. De estas, desde el punto de vista de la humectabilidad a un sustrato de impresión, resulta preferida una silicona modificada con poliéter.

40 Los ejemplos de la silicona modificada con poliéter incluyen dimeticona PEG-3, dimeticona PEG-9, dimeticona PEG-9PEG-9, metil éter dimeticona PEG-9, dimeticona PEG-10, metil éter dimeticona PEG-11, butil éter dimeticona PEG/PPG-20/22, metil éter dimeticona PEG-32, polidimetilsiloxietil dimeticona PEG-9, y lauril PEG-9 polidimetilsiloxietil dimeticona. De estas, la metil éter dimeticona PEG-11 resulta particularmente preferida.

45 Como productos disponibles comercialmente de las mismas, se dan, por ejemplo, silicona KF-6011, KF-6012, KF-6013, KF-6015, KF-6016, KF-6017, KF-6028, KF-6038, y KF-6043 fabricadas por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

50 Desde el punto de vista de mejorar la humectabilidad a un sustrato de impresión, el contenido del tensioactivo en la tinta es preferentemente de 0,01 % en masa o más y 5,0 % en masa o menos, más preferentemente 0,1 % en masa o más y 2,0 % en masa o menos, aún más preferentemente 0,2 % en masa o más y 1,0 % en masa o menos.

[Agua]

55 Desde el punto de vista de la propiedad de secado y de la reducción de COV, el contenido del agua en la tinta es preferentemente de 50 % en masa o más y 70 % en masa o menos, más preferentemente 52 % en masa o más y 68 % en masa o menos, aún más preferentemente 55 % en masa o más y 65 % en masa o menos. Cuando la tinta contiene un componente distinto al pigmento, al polímero, al disolvente orgánico soluble en agua, al tensioactivo, y el agua, el otro componente puede estar contenido para reemplazar parte del contenido del agua.

60 [Componentes opcionales de la tinta para la impresión en huecograbado]

A la tinta, varios aditivos, tales como un ajustador del pH, un modificador de la viscosidad, un agente antiespumante, un conservante, un fungicida, y un inhibidor de la corrosión, pueden agregarse adicionalmente.

65 [Medio de impresión]

Los ejemplos del medio de impresión que se va a usar para la impresión en la presente invención incluyen: papeles, tales como el papel estucado, papel cuché, papel sintético, y papel procesado; y películas de resina, tales como una película de poliéster, una película de polietileno, una película de polipropileno, una película de poliestireno, una película de cloruro de vinilo, y una película de nylon. El medio de impresión es preferentemente una película de resina desde el punto de vista de un aumento de la densidad de impresión. De estos, el medio de impresión es preferentemente una película de poliéster o una película de polipropileno desde el punto de vista de la idoneidad del procesamiento posterior. Desde el punto de vista de mejorar la idoneidad para la impresión en huecograbado, una película sometida a un tratamiento de superficie mediante un procedimiento de descarga, tal como un tratamiento de efecto corona o tratamiento de plasma, se puede usar.

Ejemplos

Ahora, la presente invención se describe más específicamente por medio de Ejemplos y similares. En los siguientes Ejemplos y similares, las propiedades físicas se midieron por los siguientes métodos. "Parte(s)" y "%" significan "parte(s) por masa" y "% en masa" a menos que se especifique lo contrario.

(1) Medición del peso molecular promedio en peso del polímero

Con el uso de un líquido obtenido por disolución, en N, N-dimetilformamida, ácido fosfórico y bromuro de litio en concentraciones de 60 mmol/l y 50 mmol/l, respectivamente, como eluyente, el peso molecular de un polímero insoluble en agua fue medido por un método de cromatografía de permeación en gel [aparato GPA fabricado por Tosoh Corporation (HLA-8120GPA), columnas fabricadas por Tosoh Corporation (dos TSK-GEL, α -M columnas), caudal: 1 ml/min]. Como material de referencia se usó poliestireno monodispersado que tiene un peso molecular conocido.

(2) Medición del diámetro medio de partícula de las partículas

La medición se realizó usando un sistema de análisis de partículas por láser (fabricado por Otsuka Electronics Co., Ltd., modelo número: ELS-8000, análisis acumulativo). Se usó un líquido de dispersión diluido con agua, de manera que la concentración de partículas que se va a medir era de aproximadamente 5×10^{-3} % en masa. Las condiciones de medición fueron una temperatura de 25 °C, un ángulo entre la luz incidente y un detector de 90°, y un número acumulativo de 100 veces, y el índice de refracción (1,333) del agua se introdujo como índice de refracción de un disolvente de dispersión.

(3) Medición del valor de ácido

En un aparato de titulación automática potenciométrica (fabricado por Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd., pipeta eléctrica, modelo número: APB-610), se disuelve un polímero en un disolvente de titulación obtenido mezclando tolueno y acetona (2+1) y la solución se titula con una solución de hidróxido de potasio/etanol 0,1 N mediante un método de titulación potenciométrica. Un punto de inflexión en una curva de titulación se define como un punto final. Se calculó un valor de ácido a partir del título de la solución de hidróxido de potasio necesaria para alcanzar el punto final.

•Ejemplo de producción I (Producción de una solución de polímero insoluble en agua a)

El monómero, disolvente, iniciador de polimerización (2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., nombre del producto: V-65), y el agente de transferencia de la cadena de polimerización (2-mercaptoetanol) (fabricado por Kishida Chemical Co., Ltd.) de las clases que se muestran en la columna "solución monomérica cargada inicialmente" de la Tabla 1 se colocaron en un recipiente de reacción con dos embudos de grifo 1 y 2, y se mezclaron, seguido de una purga de gas nitrógeno. Por tanto, se obtuvo una solución monomérica inicialmente cargada.

A continuación, los monómeros, disolvente, iniciador de polimerización y el agente de transferencia de la cadena de polimerización que se muestran en la columna "solución monomérica 1 que se va a gotear" de la Tabla 1 se mezclaron para proporcionar una solución monomérica 1 que se va a gotear, que se colocó en el embudo de grifo 1, seguido de una purga de gas nitrógeno. Asimismo, los monómeros, disolvente, el iniciador de polimerización y el agente de transferencia de la cadena de polimerización que se muestran en la columna "solución monomérica 2 que se va a gotear" de la Tabla 1 se mezclaron para proporcionar una solución monomérica 2 que se va a gotear, que se colocó en el embudo de grifo 2, seguido de una purga de gas nitrógeno.

El macromonómero de la Tabla 1 es una solución de tolueno al 50 % en masa de un producto disponible en Toagosei Co., Ltd. con el nombre del producto "AS-6S", que tiene un peso molecular promedio en peso de 6.000. NK Ester TM-40G es el nombre del producto de monometacrilato de metoxipolietilenglicol fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. (número promedio de moles de óxido de etileno agregado = 4). BLEMMER PP1000 es el nombre del producto de monometacrilato de polipropilenglicol fabricado por NOF Corporation (número promedio de moles de óxido de propileno agregado = 5), terminal: átomo de hidrógeno). El iniciador de polimerización V-65 es el nombre del producto de 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Asimismo, para el ácido

metacrílico y el estireno en la Tabla 1, los reactivos fabricados por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. fueron usados.

En una atmósfera de nitrógeno, la solución monomérica inicialmente cargada en el recipiente de reacción se mantuvo a 77 °C mientras se agitaba, y la solución monomérica 1 que se va a gotear en el embudo de grifo 1 se dejó gotear lentamente en el recipiente de reacción durante 3 horas. Después, la solución monomérica 2 que se va a gotear en el embudo de grifo 2 se dejó gotear lentamente en el recipiente de reacción durante 2 horas. Después de la finalización del goteo, la solución mezclada en el recipiente de reacción se agitó a 77 °C durante 0,5 horas.

Después, se preparó una solución iniciadora de la polimerización de 1 parte del iniciador de polimerización mencionado anteriormente (V-65) que se disuelve en 100 partes de metil etil cetona (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y se agregó a la solución mezclada, y el producto resultante se agitó a 77 °C durante 0,5 horas para realizar el envejecimiento. La preparación y adición de la solución iniciadora de la polimerización y el envejecimiento descritos anteriormente se realizaron cinco veces más. Después, la solución de reacción en el recipiente de reacción se mantuvo a 80 °C durante 1 hora, y se agregaron 429 partes de metil etil cetona para lograr una concentración de contenido sólido del 38,0 %. Por tanto, se obtuvo una solución de polímero insoluble en agua a. El polímero insoluble en agua a tenía un peso molecular promedio en peso de 62.000 y un valor de ácido de 102.

[Tabla 1]

	Solución monomérica cargada inicialmente (parte(s))	Solución monomérica 1 que se va a gotear (parte(s))	Solución monomérica 2 que se va a gotear (parte(s))	Relación de carga de monómero (%)
Estireno	39,6	316,8	39,6	44
Macromonómero AS-6S	27,0	243,0	0,0	15
Ácido metacrílico	0,0	115,2	28,8	16
NK Ester TM-40G	22,1	176,4	22,1	24,5
BLEMMEER PP-1000	0,5	3,6	0,5	0,5
MEK	15,8	173,3	126,0	
Mercaptoetanol	0,1	0,9	0,3	
V-65	0,0	7,2	1,8	

En la Tabla 1, la cantidad de combinación de cada material combinado se expresa en parte(s) por masa. La relación de carga de monómero en la Tabla 1 es un valor a un contenido sólido del 50 % en el caso del macromonómero, y es un valor a un contenido sólido del 100 % para cada uno de los otros monómeros. Asimismo, las cantidades de carga de las soluciones monoméricas de la Tabla 1 son valores en soluciones.

•Ejemplo de producción II (Producción del líquido de dispersión de las partículas de polímero insoluble en agua b)

Se colocaron 0,5 g de ácido metacrílico, 14,5 g de metacrilato de metilo (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 5,0 g de acrilato de 2-etilhexilo (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), LATEMUL E-118B (11,1 g de sulfato de éter alquílico de sodio polioxi-etileno, fabricado por la Corporación Kao, tensioactivo), 0,2 g de persulfato de potasio que sirve de iniciador de polimerización (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), y 282,8 g de agua intercambiada con iones en un recipiente de reacción con un embudo de grifo, y se mezclaron a 150 rpm, seguido de una purga de gas nitrógeno. Por tanto, se obtuvo una solución monomérica inicialmente cargada.

Se obtuvo una solución monomérica que se va a gotear mezclando 9,5 g de ácido metacrílico, se colocaron 275,5 g de metacrilato de metilo, 95,0 g de acrilato de 2-etilhexilo, 35,1 g de LATEMUL E-118B, 0,6 g de persulfato de potasio y 183,0 g de agua intercambiada con iones a 150 rpm en el embudo de grifo, y se realizó una purga de gas nitrógeno.

En una atmósfera de nitrógeno, la solución monomérica inicialmente cargada en el recipiente de reacción aumentó en temperatura desde la temperatura ambiente hasta 80 °C durante 30 minutos mientras se agitaba a 150 rpm. Si bien la temperatura se mantuvo a 80 °C, los monómeros en el embudo de grifo se dejaron gotear lentamente en el recipiente de reacción durante 3 horas. Después de la finalización del goteo, si bien se mantenía la temperatura en el recipiente de reacción, los contenidos se agitaron durante 1 hora, y se agregaron 204,7 partes de agua intercambiada con iones. Después, el producto resultante fue filtrado a través de una malla de alambre de acero inoxidable (malla 200) para proporcionar un líquido de dispersión de partículas de polímero insoluble en agua b (concentración de contenido sólido: 40 %, diámetro medio de partícula: 100 nm, valor de ácido: 16, Tg: 48 °C).

•Ejemplo de producción III (Producción de dispersión acuosa A de partículas de polímero que contienen pigmento)

225,6 partes de la solución de polímero insoluble en agua (concentración de contenido sólido: 38,0 %) obtenida en el Ejemplo de producción I se mezcló con 72,6 partes de metil etil cetona (MEK) para obtener una solución de MEK del polímero insoluble en agua a. La solución de MEK del polímero insoluble en agua a se puso en un recipiente que tenía un álabo de dispersión y que tenía un volumen de 2 l. Mientras que la solución se agitaba en la condición de 1.400

rpm, se agregaron 681,9 partes de agua intercambiada con iones, 29,8 partes de una solución acuosa de hidróxido de sodio 5 N (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), y 2,3 partes de una solución acuosa de amoníaco al 25 % (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), y el grado de neutralización con hidróxido de sodio y el grado de neutralización con amoníaco se ajustaron a 78,8 % en moles y 21,2 % en moles, respectivamente. El producto resultante se agitó a 1.400 rpm durante 15 minutos mientras se enfriaba en un baño de agua a 0 °C.

Después, 200 partes de negro de carbón (fabricado por Cabot Japan K.K., nombre del producto: MONARCH 717) fueron agregadas, y la mezcla fue agitada a 6.400 rpm durante 1 hora. La mezcla de pigmentos resultante se sometió a un tratamiento de dispersión de 9 pasadas a una presión de 150 MPa usando el microfluidificador "M-110EH" (fabricado por Microfluidics Corp.) para proporcionar un producto de tratamiento de dispersión (que tiene una concentración de contenido sólido del 20 %).

600 partes del producto de tratamiento de dispersión obtenido en la etapa mencionada anteriormente se colocaron en un matraz de recuperación de 2 l, y se agregaron 200 partes de agua intercambiada con iones (concentración de contenido sólido: 15,0 %). La mezcla se mantuvo a una presión de 0,09 MPa durante 3 horas en un baño caliente ajustado a 32 °C mediante un evaporador rotativo (N-1000S, fabricado por Tokyo Rikakikai Co., Ltd.) con un número de rotaciones de 50 r/min, para, de este modo, eliminar el disolvente orgánico. Además, el producto resultante se concentró a una concentración de contenido sólido del 25 % ajustando el baño caliente a 62 °C y reduciendo la presión a 0,07 MPa.

El concentrado resultante se puso en un rotor angular de 500 ml, y se centrifugó a 7.000 rpm durante 20 minutos usando una máquina centrífuga refrigerada de alta velocidad (himaa AR22G, fabricada por Hitachi Koki Co., Ltd., temperatura preestablecida: 20 °C). Después de eso, la porción de la capa líquida se filtró a través de un filtro de membrana de 5 µm (fabricado por Sartorius, Minisart MAP-010XS).

A 400 partes del filtrado obtenido en lo anterior (pigmento: se agregaron 68,6 partes, polímero insoluble en agua a: 29,4 partes), 2,1 partes de Denacol EX-321L (fabricado por Nagase ChemteX Corporation, éter poliglicidílico de trimetilolpropano, equivalente de epoxi: 129) (correspondiente al 25 % en moles con respecto a un ácido carboxílico que sirve de punto de reacción de reticulación contenido en el ácido metacrílico del polímero) y 0,91 partes de PROXEL LV(S) (fabricado por Lonza Japan Ltd, agente antifúngico, componente activo: 20 %), y 51,94 partes de agua intercambiada con iones se agregaron además para alcanzar una concentración de contenido sólido del 22,0 %. El producto resultante se agitó a 70 °C durante 3 horas y luego se filtró a través de un filtro de membrana de 5 µm (fabricado por Sartorius, Minisart MAP-010XS) para proporcionar una dispersión acuosa A que contiene un 22 % de partículas de polímero que contienen pigmento (dispersión acuosa de pigmento; diámetro medio de partícula: 105 nm).

<Preparación de la tinta para la impresión en huecograbado>

• Ejemplo de producción 1 (Producción de tinta 1)

Con el fin de lograr una composición de tinta que se muestra en la Tabla 2, en un envase de producción, a 65,4 partes de la dispersión acuosa A descrita en el Ejemplo de producción III (correspondiente a una concentración de pigmentos en la tinta del 10 %, concentración del contenido sólido: 22 %), se agregaron 0,59 partes de un neutralizador (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., solución de hidróxido de sodio 1 N) y 8,25 partes del líquido de dispersión acuosa b descrito en el Ejemplo de producción II (correspondiente a una concentración de polímeros en la tinta del 3,3 %, concentración del contenido sólido: 40 %), y la mezcla fue agitada a 150 rpm. Además, se agregaron 5 partes de propilenglicol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 20 partes de éter monoisobutílico de dietilenglicol, 0,5 partes de un tensioactivo (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., nombre del producto: KF-6011, PEG-11 metil éter dimeticona), y 0,26 partes de agua intercambiada con iones, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos y luego se filtró a través de una malla de alambre de acero inoxidable (malla 200) para proporcionar una tinta 1.

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2					
Número de plancha de huecograbado	175 líneas		250 líneas													
Profundidad de celda (µm)	6	8	10	5	6							6	6			
Volumen de celda (ml/m ²)	4,2	5,7	6,5	3,2	4,0							4,0	4,0			
Número de tinta	1	1	1	1	1	2	3	4	5							
Pigmento	10	10	10	10	10	10	10	10	10							
Polímero a	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5							
Polímero b	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3							
PG	5	5	5	5	5											
BG																
MDG																
iBDG	20	20	20	20	20	20						8				
BDG																
Tensioactivo	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5							
Neutralizador	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02							
Agua intercambiada con iones	56,68	56,68	56,68	56,68	56,68	61,68	61,68	61,68	61,68							
Copa tipo Zahn n.º 3 (segundos)	17,2		12,5									11,7	14,4	17,8	13,3	
Tasa de evaporación de la tinta (%)	14		26									20	12	22	33	56
Cantidad de transferencia de tinta (ml/m ²)	2,7	4,5	5,4	2,3	3,0	2,4	2,5	2,5	2,5	2,5	1,8	1,4				
Relación de transferencia de tinta (%)	64	79	83	72	75	60	62	62	63	44	36					
Densidad de impresión	1,80	2,31	2,40	2,02	2,05	1,60	1,68	1,67	1,70	0,80	1,02					
Relación de área de puntos de semitono	A	A	A	A	A	B	A	A	B	C	C					

En la Tabla 2, la cantidad de combinación de cada material combinado se expresa en parte(s) por masa. Los símbolos de la Tabla 2 representan lo siguiente.

PG: propilenglicol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., punto de ebullición: 188 °C)

BG: éter monobutílico de etilenglicol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., punto de ebullición: 171 °C)

5 MDG: éter monometílico de dietilenglicol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., punto de ebullición: 194 °C)

iBDG: éter monoisobutílico de dietilenglicol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., punto de ebullición: 220 °C)

10 BDG: éter monobutílico de dietilenglicol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., punto de ebullición: 231 °C)

La tinta obtenida se midió en cuanto a su viscosidad y tasa de evaporación mediante los siguientes métodos de evaluación. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

15 <Método de evaluación para viscosidad en copa tipo Zahn n.º 3>

La tinta fue sumergida en un baño termostático con una temperatura del agua ajustada a 20 °C durante 30 minutos o más, el tiempo de eflujo de la tinta fue medido usando una copa tipo Zahn n.º 3 (fabricada por Meisei Corporation), y el valor medido fue adoptado como una viscosidad en copa tipo Zahn.

20 <Método de evaluación para la tasa de evaporación de la tinta>

Se puso 1 g de la tinta en un secador ajustado a 40 °C, y se secó a un flujo de aire de 1.400 l/min durante 30 minutos. Después de eso, la tasa de evaporación de la tinta se determinó mediante la siguiente ecuación (1). Al igual que el secador, se usó un secador (fabricado por Yamato Scientific Co., Ltd., modelo número: horno de vacío DP33) que tiene un medidor para la gestión del aire (fabricado por Azbil Corporation, número de modelo: MCF0250) montado en su lado de admisión de aire.

30 Tasa de evaporación de la tinta (%) - $[1 - (\text{masa de la tinta después del secado} / \text{masa de la tinta antes del secado})] \times 100 \dots (1)$

• Ejemplos de producción 2 a 5 (Producción de tintas 2 a 5)

35 Las tintas 2 a 5 se obtuvieron cada una de acuerdo con el método de producción descrito en el Ejemplo de producción 1, salvo que se hicieron cambios para lograr una composición de la tinta que se muestra en la Tabla 2. Las tintas obtenidas se midieron cada una en cuanto a su viscosidad y tasa de evaporación por los mismos métodos que los del Ejemplo de producción 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo 1)

40 <Prueba de impresión>

45 Con el uso de la tinta 1 del Ejemplo de producción 1, la impresión se realizó en la superficie tratada con efecto corona de una película de OPP (fabricada por Futamura Chemical Co., Ltd., FOR-AQ n.º 20, calidad laminada). En la impresión, un patrón de puntos de semitono (1 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 %, o 100 %) se imprimió con una máquina de impresión en huecograbado (prensa de ocho colores fabricada por Orient Sogyo Co., Ltd., OSG-SDX Tipo VLS), teniendo montada en ella un rodillo de huecograbado (fabricado por Think Laboratory Co., Ltd., sistema de fabricación de planchas por láser, plancha de huecograbado: 175 líneas/pulgada, forma de celda: punto de huecograbado (forma de cuadrilátero), profundidad de la celda de huecograbado: 6 µm) en

50 condiciones de impresión (velocidad de impresión: 30 m/min), seguido de secado con aire caliente.

<Método de evaluación para el volumen de celdas de huecograbado>

55 En cuanto al volumen de cada celda de huecograbado, un aparato de inspección de rodillos (microscopio láser confocal fabricado por Think Laboratory Co., Ltd., lente objetiva: 50×) se colocó en el rodillo, y se escaneó desde la superficie inferior de cada celda en una porción impresa de puntos de semitono al 100 % hasta la superficie superior de la misma para medir un volumen por celda, que se convirtió en un volumen de celdas de huecograbado por cada 100 mm×100 mm usando el número de líneas en las que se había realizado la fabricación de planchas como la densidad de las celdas.

60 <Método de evaluación para la cantidad de transferencia de la tinta>

65 Un método de medición para la cantidad de transferencia de una tinta es el que se describe a continuación. Se preparan diez productos impresos cuadrados de 100 mm×100 mm de una porción impresa de puntos de semitono al 100 %. En primer lugar, se mide el peso inicial de cada uno de los productos impresos, y luego se disuelve el revestimiento de tinta de cada uno de los diez productos impresos y se elimina con un disolvente diluyente de tinta

(Daireducer fabricado por DIC Corporation). Después de eso, los sustratos se someten a un secado con aire caliente a 45 °C durante 24 horas, y cada uno se mide por su peso. Una diferencia entre el peso inicial y el peso después de la eliminación de la tinta y el secado se adoptó como una cantidad de transferencia de tinta. La cantidad de transferencia de tinta es el valor medio de los diez productos impresos.

5 <Método de evaluación para la tasa de transferencia de la tinta>

La relación de transferencia de una tinta es un valor determinado por la siguiente ecuación (2) a partir del volumen de la celda de huecograbado y la cantidad de transferencia de tinta determinada como se ha descrito anteriormente.

10
$$\text{Relación de transferencia de tinta (\%)} = \left(\frac{\text{cantidad de transferencia de tinta/volumen de celdas de huecograbado}}{\text{volumen de celdas de huecograbado}} \right) \times 100 \dots (2)$$

15 <Método de evaluación para la densidad de impresión>

Una porción impresa de puntos de semitono al 100 % fue sometida a medición usando un espectrofotómetro (fabricado por GretagMacbeth, nombre del producto: SpectroEye) en un modo de medición de densidad (DIN, Abs). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

20 <Método de evaluación para la idoneidad de resaltado>

La relación del área de los puntos de semitono de una porción impresa de puntos de semitono al 5 % se midió con un espectrofotómetro (fabricado por GretagMacbeth, nombre del producto: SpectroEye) en un modo de medición (DIN, Abs), y la idoneidad de resaltado se evaluó mediante los siguientes criterios. Cuando la evaluación es A o B, no hay ningún problema en el uso práctico. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

- 25
- A: Relación de área de punto de semitono al 20 % o más y menos del 30 %
 - B: Relación de área de punto de semitono al 10 % o más y menos del 20 %
 - C: Relación de área de punto de semitono al 0 % o más y menos del 10 %

30 (Ejemplo 2)

La impresión se realizó de la misma manera que en el método de impresión descrito en el Ejemplo 1, excepto que la profundidad de la celda del rodillo de huecograbado del Ejemplo 1 se cambió a 8 µm. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

35 (Ejemplo 3)

La impresión se realizó de la misma manera que en el método de impresión descrito en el Ejemplo 1, excepto que la profundidad de la celda del rodillo de huecograbado del Ejemplo 1 se cambió a 10 µm. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

40 (Ejemplo 4)

45 La impresión se realizó de la misma manera que en el método de impresión descrito en el Ejemplo 1, excepto que el número de plancha de huecograbado y profundidad de celda del Ejemplo 1 se cambiaron a 250 líneas/pulgada y 5 µm, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

50 (Ejemplo 5)

La impresión se realizó de la misma manera que en el método de impresión descrito en el Ejemplo 1, excepto que el número de plancha de huecograbado del Ejemplo 1 se cambió a 250 líneas/pulgada. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

55 (Ejemplo 6)

La impresión se realizó de la misma manera que en el método de impresión descrito en el Ejemplo 1, excepto que la tinta 1 y el número de plancha de huecograbado del Ejemplo 1 se cambiaron por la tinta 2 del Ejemplo de producción 2 y 250 líneas/pulgada, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

60 (Ejemplo 7)

65 La impresión se realizó de la misma manera que en el método de impresión descrito en el Ejemplo 1, excepto que la tinta 1 y el número de plancha de huecograbado del Ejemplo 1 se cambiaron por la tinta 3 del Ejemplo de producción 3 y 250 líneas/pulgada, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo 8)

5 La impresión se realizó de la misma manera que en el método de impresión descrito en el Ejemplo 1, excepto que la tinta 1 y el número de plancha de huecograbado del Ejemplo 1 se cambiaron por la tinta 4 del Ejemplo de producción 4 y 250 líneas/pulgada, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo 9)

10 La impresión se realizó de la misma manera que en el método de impresión descrito en el Ejemplo 1, excepto que la tinta 1 y el número de plancha de huecograbado del Ejemplo 1 se cambiaron por la tinta 5 del Ejemplo de producción 5 y 250 líneas/pulgada, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo comparativo 1)

15 La impresión se realizó de la misma manera que en el método de impresión descrito en el Ejemplo 1, excepto que: la tinta 1 del Ejemplo 1 se cambió por una tinta obtenida diluyendo y mezclando 100 g de una tinta de huecograbado acuosa (fabricada por Toyo Ink Co., Ltd., Ltd., tinta acuosa de laminación de uso general JW252 AQUAECOL F121F) con 90 g de un diluyente de agua/propanol normal/isopropanol (50/25/25); y el número de plancha de huecograbado se cambió a 250 líneas/pulgada. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo comparativo 2)

25 La impresión se realizó de la misma manera que en el método de impresión descrito en el Ejemplo 1, excepto que: la tinta 1 del Ejemplo 1 se cambió por una tinta obtenida diluyendo y mezclando 100 g de una tinta de huecograbado con base de aceite (fabricada por Sakata Inx Corporation, tinta de huecograbado para impresión inversa Belle Color HS R negro 10000) con 30 g de un diluyente (fabricado por Sakata Inx Corporation, disolvente L para impresión de prueba); y el número de plancha de huecograbado se cambió a 250 líneas/pulgada. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

30 Como es evidente a partir de la Tabla 2, en cada uno de los Ejemplos 1 a 9, en el que se usa la tinta acuosa que tiene una viscosidad en copa tipo Zahn n.º 3 a 20 °C de 11,0 segundos o más y 20,0 segundos o menos, y una tasa de evaporación del 30 % en masa o menos en la prueba de secado (que implica secar 1 g de la tinta a una temperatura de 40 °C y con un flujo de aire de 1.400 l/min durante 30 minutos), y en el que se realizó el método de impresión en huecograbado que implicó la transferencia de 1 ml/m² o más y 7 ml/m² o menos de la tinta al medio de impresión, la relación de transferencia de tinta es alta, y se obtiene una alta densidad de impresión y una excelente idoneidad de resaltado.

35 En los Ejemplos comparativos 1 y 2, la tasa de transferencia de tinta era baja, y era imposible lograr tanto la densidad de impresión como la idoneidad de resaltado.

REIVINDICACIONES

1. Un método de impresión en huecograbado, que comprende:
 - 5 usar una tinta acuosa que tiene una viscosidad en copa tipo Zahn n.º 3 a 20 °C de 11,0 segundos o más y 20,0 segundos o menos, y que tiene una tasa de evaporación del 30 % en masa o menos en una prueba de secado, implicando la prueba de secado secar 1 g de la tinta a una temperatura de 40 °C y con un flujo de aire de 1.400 l/min durante 30 minutos; y
 - 10 transferir 1 ml/m² o más y 7 ml/m² o menos de la tinta a un medio de impresión.
2. Un método de impresión en huecograbado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una relación de transferencia de la tinta de una celda de huecograbado al medio de impresión es del 50 % o más.
3. Un método de impresión en huecograbado de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que una celda de huecograbado tiene un volumen de 2 ml/m² o más y 8 ml/m² o menos.
4. Un método de impresión en huecograbado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que una celda de huecograbado tiene una profundidad de 3 µm o más y 15 µm o menos.
- 20 5. Un método de impresión en huecograbado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que un número de plancha de huecograbado es de 150 líneas/pulgada o más y 350 líneas/pulgada o menos.