

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 926 248**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/322** (2014.01)

**B41M 3/14** (2006.01)

**B41M 5/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2018 PCT/EP2018/066416**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2019 WO19002046**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2018 E 18730820 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2022 EP 3638741**

54 Título: **Impresión de características de seguridad**

30 Prioridad:

**26.06.2017 EP 17177904**

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

**24.10.2022**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MARTINI, THIBAUT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 926 248 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

Impresión de características de seguridad

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso y un sistema para imprimir características de seguridad.

10

2. Descripción de la técnica relacionada

15

Con la mejora constante de la calidad de las fotocopias e impresiones en color y en un intento de proteger los documentos de seguridad, como, por ejemplo, billetes de banco, documentos o tarjetas de valor, billetes de transporte, banderolas fiscales y etiquetas de productos contra la piratería, falsificación o reproducción ilegal, se sabe que en dichos documentos se incorporan varios elementos de seguridad. Los ejemplos típicos de elementos de seguridad incluyen hebras o franjas de seguridad, ventanas, fibras, planchas, láminas, pegatinas, hologramas, marcas de agua, así como elementos de seguridad impresos con tintas de seguridad. Dichas tintas de seguridad contienen compuestos seleccionados capaces de conferir propiedades específicas a las características de seguridad impresas, tales como propiedades magnéticas, propiedades de absorción de IR, propiedades ópticamente variables, propiedades de polarización de la luz, propiedades luminiscentes, propiedades conductoras y combinaciones de las mismas.

20

Los compuestos de las tintas de seguridad normalmente deben cumplir con uno o más de los siguientes requisitos:

25

- Alta resistencia a los productos químicos (como los productos químicos de lavandería) y al aire contaminado
- Alta resistencia al desgaste (por ejemplo, para resistir la circulación de billetes)
- Intensidad de señal constante a lo largo del tiempo (por ejemplo, compuestos luminiscentes, conductores o magnéticos)
- Variación de color que sea fácilmente observable para un ojo inexperto y que no se degrade con el tiempo (pigmentos ópticamente variables)

30

Para cumplir estos requisitos, puede ser ventajoso que dichos compuestos se utilicen en forma de pigmentos, es decir, partículas que presentan una solubilidad muy baja en la matriz de la tinta y se caracterizan por propiedades específicas de estado sólido como el tamaño de partícula, la distribución del tamaño de partícula o la morfología. Dichos pigmentos suelen presentar un tamaño de partícula bastante grande, típicamente en el rango de micrómetros, así como una amplia distribución de tamaño de partícula (caracterizada por sus valores D50 o D90, obtenidos utilizando métodos de medición bien conocidos como la difracción láser o el análisis de sedimentación diferencial).

35

Los procesos de impresión conocidos en la técnica para imprimir tintas de seguridad que contienen uno o más de dichos pigmentos son, por ejemplo, impresión offset, serigrafía, huecogrado, flexografía e impresión en huecogrado.

40

La impresión offset es un proceso caracterizado por transferir una tinta viscosa (o pastosa) desde una placa de impresión a una mantilla y luego aplicar la tinta sobre un artículo o sustrato. En un proceso de impresión offset convencional, la placa de impresión se humedece, normalmente con agua o una solución de fuente antes de entintarla. En un proceso convencional de este tipo, el agua forma una película en las áreas hidrofílicas (es decir, las áreas sin imagen) de la placa de impresión, pero se contrae en pequeñas gotas en las áreas repelentes al agua (es decir, las áreas con imagen). Cuando se pasa un rodillo entintado sobre la placa de impresión humedecida, no puede entintar las áreas cubiertas por la película de agua, pero empuja las gotas en las áreas repelentes al agua y estas se entintan. La impresión offset en seco, también conocida en la técnica como tipografía offset o impresión tipográfica, combina características tanto de tipografía como de impresión litográfica. En dicho proceso, la imagen se eleva, como en la tipografía, pero se desplaza sobre una mantilla de goma antes de imprimir sobre el sustrato.

45

50

La serigrafía es un proceso de estarcido mediante el cual se transfiere una tinta líquida a una superficie a través de un estarcido soportado por una malla fina/tejido poroso y/o un metal. La serigrafía se describe con más detalle, por ejemplo, en *The Printing ink manual*, R.H. Leach y R.J. Pierce, Springer Edition, 5.ª edición, páginas 58-62 y en *Printing Technology*, J.M. Adams y P.A. Dolin, Delmar Thomson Learning, 5ª edición, páginas 293-328.

55

El rotogrado/huecogrado es un proceso de impresión en el que los elementos de la imagen se graban en la superficie de un cilindro, a menudo un cilindro de metal. Antes de la impresión, toda la superficie de dicho cilindro se entinta y se empapa con una tinta líquida. El exceso de tinta se elimina de la zona sin imagen mediante un limpiaparabrisas o una cuchilla antes de imprimir, de modo que la tinta permanece únicamente en las celdas correspondientes a los grabados del cilindro. La imagen se transfiere de las celdas al sustrato por presión y por las fuerzas adhesivas entre el sustrato y la tinta.

60

Preferiblemente, la flexografía utiliza una unidad con una rasqueta, preferiblemente una rasqueta con cámara, un rodillo anilox y un cilindro portaplanchas, que transporta los elementos de la imagen a transferir al sustrato. El rodillo anilox tiene ventajosamente pequeñas celdas que se llenan de una tinta líquida y cuyo volumen y/o densidad determina la tasa de

65

aplicación de la tinta. La rasqueta se apoya contra el rodillo anilox y al mismo tiempo raspa el exceso de tinta. El rodillo anilox transfiere la tinta al cilindro portaplanchas que finalmente transfiere la tinta al sustrato. Los cilindros portaplanchas pueden fabricarse con materiales poliméricos o elastoméricos.

- 5 La impresión en relieve también se conoce en la técnica como impresión de placa de cobre grabada e impresión de troquel de acero grabado. Durante los procesos de impresión en huecograbado, un cilindro de acero grabado que lleva una placa grabada con un patrón o imagen a imprimir se alimenta con una tinta viscosa (o pastosa) proveniente de uno o más cilindros de entintar (o cilindros chablon), cada cilindro de entintar se entinta en al menos un color correspondiente para formar características de seguridad. Después del entintado, cualquier exceso de dicha tinta pastosa sobre la superficie de la placa de impresión en relieve se limpia mediante un cilindro de limpieza giratorio como, por ejemplo, un rodillo polimérico. La tinta restante en el grabado del cilindro de impresión se transfiere bajo presión sobre el sustrato a imprimir mientras que el cilindro de limpieza se limpia con una solución de limpieza. También se pueden utilizar otras técnicas de limpieza, como la limpieza con papel o la limpieza con tejido ("calicó"). Posteriormente al paso de limpieza, la placa de huecograbado entintada se pone en contacto con el sustrato y la tinta se transfiere bajo presión desde los grabados de la placa de impresión en relieve al sustrato que se va a imprimir formando un patrón de impresión grueso de líneas en relieve sobre el sustrato. La impresión en relieve se describe con más detalle, por ejemplo, en *The Printing ink manual*, R.H. Leach y R.J. Pierce, Springer Edition, 5.ª edición, página 74 y en *Optical Document Security*, R. L. van Renesse, 2005, 3.ª edición, páginas 115-117.
- 10
- 15
- 20 Todos estos procesos de impresión conocidos implican la fabricación costosa y que requiere mucho tiempo de un rollo maestro (como el troquel de acero grabado del proceso de impresión en relieve o el cilindro de metal grabado del proceso de impresión en huecograbado) que lleva el diseño que se transferirá al sustrato. Por lo tanto, no presentan un bajo coste, versatilidad y fácil variabilidad.
- 25 Otro proceso conocido para imprimir una tinta que incluye pigmentos es la impresión por chorro de tinta. Este proceso se conoce, por ejemplo, por los documentos US 2012/287213 A1 y US 2012/125229 A1.

Breve descripción de la invención

- 30 De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona un método para imprimir una característica de seguridad en un medio que comprende impresión por chorro de tinta como se define en la reivindicación 1.
- Además, se proporciona un sistema de impresión para imprimir una característica de seguridad como se define en la reivindicación 7.
- 35

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describirá en aras de una mejor comprensión a modo de ejemplos de realización.

- 40 El método para imprimir un elemento de seguridad en un medio de acuerdo con la invención comprende imprimir por chorro de tinta una tinta que incluye uno o más pigmentos, donde al menos un pigmento satisface la fórmula especificada en la reivindicación 1; donde la tinta tiene una viscosidad de menos de 30 mPa·s a 1000s<sup>-1</sup> y 25 °C; donde la impresión por chorro de tinta se realiza mediante una estructura de cabezal de impresión por chorro de tinta de tensión flexible; y la impresión se realiza para proporcionar una o más características de seguridad en el medio.
- 45

Como se usa en este documento, el término "pigmento" se refiere a una pluralidad de partículas que tienen una solubilidad baja a muy baja en un medio de tinta y se caracterizan por su forma (agujas, escamas, esferas...), su tamaño y su distribución de tamaños (D50, D90...), sus propiedades en estado sólido (magnetismo, absorción visible y NIR, luminiscencia...) y/u otras propiedades relacionadas con su naturaleza sólida.

50

De acuerdo con la invención, uno o más pigmentos pueden estar presentes en la tinta, por lo que dichos uno o más pigmentos pueden diferir en sus propiedades como se describe anteriormente.

- 55 La fórmula anterior (basada en el denominado número de Peclet, como se describe, por ejemplo, en *Sedimentation, Peclet number, and hydrodynamic screening*, K. Benes, P. Tong y B. J. Ackerson, *Physical Review E* 76, 056302 (2007)) puede interpretarse como la relación entre la energía de sedimentación  $E_{sed}$  de una partícula en un fluido y su energía térmica  $E_{therm}$  debido al movimiento browniano

$$Pe \text{ (número de Peclet)} = \frac{E_{sed}}{E_{therm}}$$

- 60  $E_{sed}$  representa la energía ganada por una partícula de masa  $m_p$  al depositarse en un fluido a una distancia  $a$  igual a su radio en el campo de gravedad  $g$ :

$$E_{sed} = (m_p - m_f) g a$$

Donde  $m_f$  es la masa del fluido desplazado por la partícula.

5 Dado que el volumen de fluido desplazado es igual al volumen de la partícula  $V_p$ , la energía de sedimentación se convierte en

$$E_{sed} = (V_p P_p - V_p P_f) g a = V_p (P_p - P_f) g a = V_p \Delta p g a$$

10 Donde  $\Delta p$  es la diferencia de densidad entre la partícula y el fluido. Si la partícula se aproxima a una partícula esférica de radio  $a$ , la expresión anterior se convierte en

$$E_{sed} = \frac{4\pi}{3} a^3 \Delta p g a = \frac{4\pi}{3} a^3 \Delta p g a^4$$

15  $E_{therm}$  (la energía proporcionada por el movimiento browniano) se expresa por

$$E_{therm} = K_B T$$

20 Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta.

El número de Peclet  $Pe$  anterior se convierte en

$$Pe = \frac{4\pi \Delta p g a^4}{3 K_B T}$$

25 Si se usa el diámetro  $d = 2a$  de la partícula de pigmento obtenido a partir de las mediciones del tamaño de partícula, la ecuación se convierte en:

$$Pe = \frac{\pi \Delta p g d^4}{12 K_B T}$$

30  $\Delta p$  es en este caso la diferencia de densidad entre el pigmento y el vehículo de tinta. Si el número de Peclet es mayor que 1, significa que el movimiento de la partícula de pigmento en el vehículo de tinta se regirá en mayor medida por la sedimentación que por el movimiento browniano. Si este número es mucho mayor que 1, significa que el movimiento de las partículas se regirá únicamente por la sedimentación.

35 La sedimentación y la obstrucción de los inyectores de los cabezales de impresión se producen principalmente debido a las partículas más grandes presentes en la tinta. Por lo tanto, se ha utilizado el diámetro de partícula  $D90$  como diámetro de partícula  $d$  ya que, por definición, el 90 % de las partículas de pigmento presentes en la tinta son menores o iguales a este valor. El diámetro de partícula  $D90$  (así como el diámetro medio de partícula  $D50$ ) de uno o más pigmentos se mide usando métodos de medición bien conocidos en la técnica, tales como difracción láser o sedimentación diferencial. Las mediciones de difracción láser se realizan de acuerdo con la norma ISO 13320, mientras que las mediciones de sedimentación diferencial se realizan de acuerdo con la norma ISO 13318.

40 Como se ha descrito, la impresión por chorros de tinta se realiza utilizando una estructura de cabezal de impresión por chorros de tinta flexionable. Tales estructuras, que pertenecen a la clase general de cabezales de impresión por chorro de tinta, son conocidas en la técnica.

45 Normalmente, los transductores de flexión incluyen un cuerpo o sustrato, una membrana flexible que tiene un orificio definido en la misma y un accionador. El sustrato define un depósito para contener un suministro de material fluido y la membrana flexible tiene un borde circunferencial soportado por el sustrato. El accionador puede ser piezoeléctrico (es decir, incluye un material piezoeléctrico que se deforma cuando se aplica un voltaje eléctrico) o activado térmicamente, como se describe, por ejemplo, en el documento US 8,226,213 B2. Como tal, cuando el material del accionador se deforma, la membrana flexible se desvía provocando que una cantidad de material fluido sea expulsado del depósito a través del orificio.

55 Por ejemplo, en el documento US 5,828,394 de la Universidad de Stanford se describe una estructura de cabezal de impresión de flexión. Se describe un inyector de fluidos que incluye una pared que incluye una membrana elástica delgada que tiene un orificio que define un inyector y elementos que responden a señales eléctricas para desviar la membrana para expulsar gotas de fluido desde el inyector.

60 En el documento US 6,394,363 se describe otro ejemplo de una estructura de cabezal de impresión de tensión flexible. Este dispositivo utiliza, por ejemplo, la excitación de las capas superficiales que incorporan inyectores que están dispuestos sobre una capa superficial con capacidad de direccionamiento, formando una matriz de proyección de líquido

capaz de operar a altas frecuencias con una amplia gama de líquidos.

Otro ejemplo adicional se puede encontrar en el documento US 9,517,622, en el que se describe un aparato para la formación de gotas de líquido que comprende un elemento de película configurado para vibrar a fin de expulsar el líquido contenido en una unidad de retención de líquido, donde se forma un inyector en el miembro de película. Además, se proporciona una unidad de vibración para hacer vibrar el miembro de película; y una unidad de accionamiento para aplicar selectivamente una forma de onda de eyección y una forma de onda de agitación a la unidad vibratoria.

En el documento US 8,226,213 B2 se describe un método para accionar un accionador de curvatura térmica que tiene un haz activo fusionado con un haz pasivo. El método comprende hacer pasar una corriente eléctrica a través del haz activo para provocar la expansión termoelástica del haz activo con respecto al haz pasivo y la flexión del accionador. Se utilizan pulsos de actuación cortos de 0,2 µs o menos para desencadenar la formación de gotas.

Las estructuras de cabezal de impresión de flexión descritas anteriormente son solo ejemplos y no deben entenderse de forma limitativa. También se pueden utilizar de acuerdo con la invención cualquier otra estructura de cabezal de impresión flexionable o incluso varias estructuras de cabezal de impresión.

Los cabezales de impresión flexionables tienen la ventaja, como los cabezales de impresión de chorro de tinta en general, de que la impresión se puede realizar sin contacto, es relativamente rápida y que el proceso de impresión es muy flexible y el patrón impreso es fácilmente variable. Debe tenerse especialmente en cuenta la posibilidad de personalizar el patrón impreso para cada artículo impreso (por ejemplo, un billete de banco o la portada de un pasaporte).

Como se ha mencionado anteriormente, los pigmentos usados de acuerdo con la invención descrita en el presente documento generalmente tienen un tamaño de partícula grande y/o una alta densidad, lo que los hace propensos a sedimentarse en una tinta. Sorprendentemente, se pudo encontrar que, mediante el uso de una estructura de cabezal de impresión de tensión flexible, las partículas no tienden a sedimentarse, sino que permanecen dispersas en la tinta.

Las composiciones de tinta, las cuales, de acuerdo con una realización preferida de la invención son composiciones de tinta de seguridad que se pueden imprimir usando tales cabezales de impresión flexionables, se seleccionan del grupo que consiste en tintas acuosas de baja viscosidad, tintas a base de solventes de baja viscosidad, tintas de baja viscosidad, tintas de curado por radiación de baja viscosidad y tintas de curado dual de baja viscosidad.

La baja viscosidad, de acuerdo con esta descripción, debe definir que la viscosidad de las tintas adecuadas para ser impresas usando el proceso de impresión como se describe de acuerdo con la invención es menor que aproximadamente 30 mPas, preferiblemente menor que aproximadamente 25 mPas e incluso más preferiblemente menor que aproximadamente 20mPas a 1000s<sup>-1</sup> y 25 °C, cuando se determina a 25 °C utilizando un viscosímetro rotacional DHR-2 de TA Instruments, que tiene una geometría de plano cónico y un diámetro de 40 mm.

Las tintas acuosas (o a base de agua) de baja viscosidad, preferiblemente tintas de seguridad, adecuadas para el proceso de impresión descrito en el presente documento pueden, de acuerdo con una realización preferida, comprender agua, una o más resinas, uno o más agentes humectantes, uno o más tensioactivos, uno o más pigmentos de seguridad y uno o más aditivos. Su composición general se presenta en la siguiente tabla:

Ingredientes	Cantidad (% en peso)
Agua (desmineralizada)	30-95
Resinas solubles en agua o dispersables en agua	1-30
Agentes humectantes	0,1-10
Surfactantes	0,1-10
Pigmentos de seguridad	0,5-60
Otros aditivos	0,1-10

La una o más resinas pueden ser resinas solubles en agua y/o dispersables en agua. Las resinas solubles en agua incluyen, por ejemplo, poliácridatos aniónicos, alcohol polivinílico, poli(etilenglicol), polivinilpirrolidona, polietileniminas, almidón modificado, ésteres o éteres de celulosa (como acetato de celulosa y carboximetilcelulosa), así como copolímeros y combinaciones de los mismos. Las resinas dispersables en agua incluyen, por ejemplo, dispersiones de copolímero de vinilo, dispersiones acrílicas, dispersiones de poliuretanos, dispersiones de acrílico-poliuretano y similares. Estas dispersiones a menudo se denominan dispersiones de "látex" y las tintas correspondientes se denominan tintas de inyección de látex.

El papel de una o más resinas es normalmente mejorar la estabilidad coloidal de las partículas de pigmento en la tinta, mejorar las propiedades de resistencia mecánica y química, así como proporcionar adhesión de la capa de tinta al sustrato.

El uno o más agentes humectantes pueden mejorar la dispersión del pigmento en la tinta y evitar la reaglomeración y sedimentación una vez que se dispersan las partículas de pigmento.

5 El uno o más tensioactivos se utilizan, entre otras cosas, para disminuir la tensión superficial estática de la tinta, que debe ser inferior a aproximadamente 40 mN/m, preferiblemente inferior a aproximadamente 35 mN/m, más preferiblemente inferior a aproximadamente 30 mN/m e incluso más preferentemente inferior a 25 mN/m con el fin de asegurar una buena humectación del sustrato y una buena formación de gotas tras la inyección de tinta. La tensión superficial estática se mide utilizando un tensiómetro de fuerza equipado con una placa de Wilhelmy.

10 El uno o más aditivos pueden incluir conservantes, humectantes (como la glicerina), codisolventes (como el etilenglicol u otros glicoles), agentes antiespumantes, cargas (como la sílice pirogénica), agentes de control del pH y pigmentos estándar que imparten color. También pueden incluir marcadores forenses y/o etiquetas.

15 La densidad del vehículo de tinta (es decir, todos los componentes de la tinta excepto uno o más pigmentos) depende esencialmente de la cantidad de agua contenida en la tinta, es decir, está entre aproximadamente 1000 kg/m<sup>3</sup> y aproximadamente 1100 kg/m<sup>3</sup>.

20 Una vez impresa en un sustrato y/o medio deseado, el agua contenida en la tinta es parcialmente absorbida por el sustrato o medio, respectivamente, y parcialmente evaporada usando un túnel de aire caliente y/o calentadores infrarrojos.

Dado que al menos una parte del vehículo de tinta (agua) tiene que ser absorbida por el sustrato, dicho sustrato se elige preferiblemente del grupo que consiste en sustratos hechos de materiales porosos y sustratos que comprenden una capa receptiva de tinta especializada.

25 Los sustratos hechos de materiales porosos incluyen típicamente papel u otros materiales fibrosos (incluyendo materiales fibrosos tejidos y no tejidos), así como materiales compuestos. El papel típico, los materiales similares al papel u otros materiales fibrosos están hechos de una variedad de fibras que incluyen, entre otras, abacá, algodón, lino, pulpa de madera y mezclas de las mismas. Como bien saben los expertos en la materia, se prefieren algodón y mezclas de algodón/lino para los billetes de banco, mientras que la pulpa de madera se usa comúnmente en documentos de seguridad que no son billetes. Los ejemplos típicos de materiales compuestos incluyen estructuras multicapa o laminados hechos de al menos una capa inferior de plástico o polímero y al menos una capa superior de papel (como Durasafe® de Landqart, que presenta una capa de poliamida intercalada entre dos capas de papel de algodón), así como como fibras plásticas y/o poliméricas incorporadas en un material fibroso o similar al papel como los descritos aquí anteriormente.

35 Los sustratos que comprenden una capa receptiva de tinta dedicada están hechos de al menos una capa inferior hecha de materiales porosos o no porosos, o una mezcla o combinación de los mismos, y al menos una capa superior que comprende materiales porosos. Si la al menos una capa inferior está hecha de materiales porosos, dichos materiales porosos son los mismos que se describen aquí anteriormente. Si está hecha de materiales no porosos, dichos materiales no porosos incluyen vidrios, metales, cerámicas, plásticos y polímeros, plásticos metalizados o polímeros. Los ejemplos típicos de plásticos y polímeros incluyen poliolefinas como polietileno (PE) y polipropileno (PP), incluyendo polipropileno biaxialmente orientado (BOPP), poliamidas, poliésteres como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(1,4-butileno tereftalato) (PBT), poli(2,6-naftoato de etileno) (PEN) y cloruros de polivinilo (PVC). También se pueden usar como sustrato fibras de olefina unidas por hilado tales como las que se venden bajo la marca comercial Tyvek®. Los ejemplos típicos de plásticos o polímeros metalizados incluyen los materiales plásticos o poliméricos descritos anteriormente que tienen un metal dispuesto de forma continua o discontinua sobre su superficie. Los ejemplos típicos de metales incluyen, sin limitación, aluminio (Al), cromo (Cr), cobre (Cu), oro (Au), plata (Ag), aleaciones de los mismos y combinaciones de dos o más de los metales mencionados anteriormente. La metalización de los materiales plásticos o poliméricos descritos anteriormente se puede realizar mediante un proceso de electrodeposición, un proceso de recubrimiento al alto vacío o mediante un proceso de pulverización catódica.

50 La capa superior receptora de tinta generalmente se agrega a la capa inferior en un paso separado mediante impresión o recubrimiento. Contiene partículas porosas destinadas a absorber el agua contenida en la tinta, uno o más aglutinantes y aditivos opcionales, o polímeros que absorben agua y se hinchan con el impacto de las gotas de tinta.

55 Las partículas porosas incluyen óxidos metálicos tales como óxido de aluminio (tal como  $\gamma$ -alúmina), óxido/hidróxido de aluminio (tal como pseudo-boehmita), dióxido de titanio (rutilo o anatasa), óxido de zinc o sílice (de humo o precipitado), carbonatos (como carbonato de calcio o carbonato de sodio y aluminio), silicatos (por ejemplo, silicato de magnesio, silicato de aluminio), sulfatos (como sulfato de bario) y combinaciones de los mismos. Si la transparencia de la capa receptora de tinta es obligatoria, es preferible el uso de partículas porosas hechas de un material con un índice de refracción bajo y un tamaño de partícula pequeño (como sílice pirógena o pseudoboehmita). El uno o más aglutinantes incluyen gelatina, alcohol polivinílico, derivados de alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona y mezclas de los mismos. La cantidad de aglutinante está entre aproximadamente el 5 % en peso y aproximadamente el 100 % en peso de la cantidad de partículas porosas, preferiblemente entre aproximadamente el 10 % en peso y el 50 % en peso, y más preferiblemente entre aproximadamente el 15 % en peso y aproximadamente el 30 % en peso. Uno de los aditivos conocidos por el experto en la materia es el ácido bórico, que actúa como un eficaz reticulante de los polímeros antes mencionados.

- 5 Los polímeros que se hinchan con agua incluyen, por ejemplo, alcohol polivinílico, alcohol polivinílico modificado, gelatina, almidón, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroximetilcelulosa, metoxietilcelulosa, goma arábica, polivinilpirrolidona, polivinilmetilpirrolidona, ácido poliacrílico, amida poliacrítica, polímeros catiónicos tales como polivinilpiridina cuaternizada y combinaciones de los mismos. El hinchamiento ayuda a fijar los puntos de tinta y evita que la tinta se escurra. A continuación, el agua se evapora lentamente (eventualmente con la ayuda de pasar el sustrato impreso a un túnel de aire caliente) y el grosor de la capa vuelve a su valor nominal (es decir, su valor antes de la impresión).
- 10 Los sustratos producidos específicamente para la impresión por inyección de tinta suelen ser sustratos compuestos que poseen al menos un núcleo de papel o material similar al papel y dos capas de polímero no absorbente (como polietileno o PET) en ambos lados del núcleo de papel. La capa absorbente de tinta que se ha descrito anteriormente puede estar presente en uno o ambos lados del sustrato.
- 15 Además, y en ciertos casos, puede estar presente una capa de imprimación entre una o más capas inferiores y la capa receptora de tinta, para mejorar la adhesión. Alternativamente, una o más capas inferiores pueden tratarse mediante descarga electrostática (corona) antes de recubrir o imprimir la capa receptora de tinta con el mismo fin.
- 20 Las tintas a base de solventes de baja viscosidad, preferiblemente tintas de seguridad, adecuadas para el proceso de impresión descrito en este documento comprenden preferiblemente uno o más solventes orgánicos, una o más resinas (o resinas), uno o más agentes humectantes, uno o más pigmentos de seguridad y uno o más aditivos. Su composición general se presenta en la siguiente tabla:

Ingredientes	Cantidad (% en peso)
Disolventes orgánicos	30-95
Resinas	1-30
Agentes humectantes	0,1-5
Pigmentos de seguridad	0,5-60
Otros aditivos	0,1-10

- 25 El uno o más disolventes utilizados según esta realización preferida de la invención incluyen, por ejemplo, alcoholes (como etanol), cetonas (como metiletilcetona), ésteres (como acetato de etilo o acetato de propilo), éteres de glicol (como DOWANOL DPM) o ésteres de éter de glicol tales como acetato de butilglicol y similares.
- 30 La una o más resinas para tintas a base de solventes incluyen, por ejemplo, nitrocelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, acetato de celulosa, polivinilbutirales, poliuretanos, poliacrilatos, poliamidas, poliésteres, acetato de polivinilo, resinas fenólicas modificadas con colofonia, resinas fenólicas, resinas maleicas, resinas acrílicas de estireno, resinas de policetona y similares.
- 35 El uno o más agentes humectantes se utilizan para estabilizar preferentemente las partículas de pigmento en la tinta y para aumentar la interacción entre las partículas de pigmento y la matriz de resina una vez que se han evaporado uno o más disolventes.
- 40 Después de la impresión, el sustrato impreso podría transportarse adicionalmente a un túnel de aire caliente y/o de infrarrojos y el uno o más disolventes se evaporan al pasar a través de este túnel. Simultáneamente con la evaporación de uno o más solventes, el espesor de la capa impresa se contrae y los polímeros contenidos en una o más resinas comienzan a endurecerse, lo que lleva a un fuerte aumento de la viscosidad que permite un manejo seguro del sustrato impreso (estado de "secado al tacto"). La matriz polimérica continúa endureciéndose en la oscuridad, aunque a un ritmo más lento.
- 45 El uno o más aditivos pueden incluir conservantes, agentes niveladores, plastificantes, rellenos (tales como sílice pirogénica) y pigmentos estándar que imparten color. También pueden incluir marcadores forenses y/o etiquetas.
- 50 La densidad del vehículo de tinta (es decir, todos los componentes de la tinta excepto uno o más pigmentos) depende esencialmente de los disolventes contenidos en la tinta, es decir, está entre aproximadamente 800 kg/m<sup>3</sup> y aproximadamente 1000 kg/m<sup>3</sup>.
- 55 En cuanto a las tintas acuosas de baja viscosidad, la tensión superficial estática de las tintas a base de solventes de baja viscosidad debe ser inferior a aproximadamente 40 mN/m, preferiblemente inferior a aproximadamente 35 mN/m, más preferiblemente inferior a aproximadamente 30 mN/m e incluso más preferentemente inferior a 25 mN/m con el fin de asegurar una buena humectación del sustrato y una buena formación de gotas tras la inyección de tinta.

5 Dado que el secado de las tintas a base de solventes generalmente se obtiene principalmente a través de la evaporación de uno o más solventes, los sustratos porosos y no porosos como se discutió anteriormente para las tintas acuosas de baja viscosidad se pueden usar con tintas a base de solventes. En ciertos casos, puede estar presente una capa receptora de tinta específica. Alternativamente, el sustrato puede tratarse mediante descarga electrostática (corona) antes de imprimir para mejorar la adhesión entre la capa de tinta seca y dicho sustrato.

10 Las tintas curables por radiación de baja viscosidad, preferiblemente tintas de seguridad, adecuadas que pueden usarse de acuerdo con otra realización más de la invención comprenden preferiblemente uno o más monómeros curables por radiación, uno o más oligómeros curables por radiación, uno o más fotoiniciadores, uno o más agentes humectantes, uno o más pigmentos de seguridad y uno o más aditivos. Su composición general se presenta en la siguiente tabla:

Ingredientes	Cantidad (% en peso)
Monómeros	5-70
Oligómeros/prepolímeros	5-70
Fotoiniciadores	1-15
Agentes humectantes	0,1-5
Pigmentos de seguridad	0,5-60
Otros aditivos	0,1-10

15 El uno o más monómeros y el uno o más oligómeros/prepolímeros usados en la composición de tinta se polimerizan para solidificarse por la función de uno o más fotoiniciadores cuando se someten a radiación, y no están limitados de otro modo. Por ejemplo, se pueden usar varios monómeros y oligómeros que tienen un grupo monofuncional, un grupo bifuncional o un grupo trifuncional o más polifuncional. La polimerización se puede realizar mediante curado por haz de electrones (EB) o curado por UV. Preferiblemente, la polimerización se realiza mediante curado UV con LED (diodos emisores de luz) y uno o más fotoiniciadores se eligen en consecuencia. El número de LED no está limitado a uno, y se puede usar una pluralidad de LED para emitir luz que tenga una pluralidad de longitudes de onda máximas de emisión.

20 El uno o más aditivos pueden incluir uno o más sensibilizadores, uno o más inhibidores de polimerización, uno o más tensioactivos, así como conservantes, agentes de nivelación, plastificantes, rellenos (como sílice pirogénica) y pigmentos estándar que imparten color. También pueden incluir marcadores forenses y/o etiquetas.

25 La densidad del vehículo de tinta (es decir, todos los componentes de la tinta excepto uno o más pigmentos) depende esencialmente de la mezcla de monómeros/oligómeros presentes en la tinta. Suele estar comprendido entre unos 1100 kg/m<sup>3</sup> y unos 1300 kg/m<sup>3</sup>.

30 Las ventajas de las tintas de curado por radiación son que el secado suele ser casi instantáneo y no se liberan componentes volátiles. El grosor de la capa es casi el mismo después del curado, lo que puede crear dificultades para los pigmentos de seguridad de alta relación de aspecto que necesitan alineación a lo largo del sustrato, como los pigmentos ópticamente variables (OVP®), ya que tienden a mantener una orientación aleatoria durante el curado.

35 Como en el caso de las tintas basadas en solventes, cualquier tipo de sustrato (poroso o no poroso) puede usarse con tintas curables por radiación sin limitación. El sustrato puede tratarse mediante descarga electrostática (corona) antes de imprimir para mejorar la adhesión entre la capa de tinta curada y dicho sustrato.

40 Las tintas de curado dual de baja viscosidad, preferiblemente las tintas de seguridad, de acuerdo con otra realización adicional de la invención comprenden preferiblemente los mismos ingredientes que las tintas de curado por radiación, y uno o más disolventes.

Ingredientes	Cantidad (% en peso)
Disolventes	5-50
Monómeros	5-50
Oligómeros	5-50
Fotoiniciadores	2-7



Agentes humectantes	0,1-5
Pigmentos de seguridad	0,5-60
Otros aditivos	0,1-10

5 El uno o más disolventes normalmente se evaporan transportando el sustrato impreso a un túnel de aire caliente y/o calentadores infrarrojos, luego se cura la parte de la tinta que se cura por radiación, preferiblemente mediante curado UV usando UV-LED. La capa de tinta se encoge más o menos en función de la cantidad de disolventes presentes en la tinta, lo que conduce a una orientación plana de los pigmentos de alta relación de aspecto.

10 La densidad del vehículo de tinta (es decir, todos los componentes de la tinta excepto uno o más pigmentos) depende esencialmente de la mezcla de monómeros/oligómeros y de los disolventes presentes en la tinta. Suele comprender entre unos 900 kg/m<sup>3</sup> y unos 1100 kg/m<sup>3</sup>.

15 Como en el caso de las tintas basadas en disolventes de baja viscosidad y las tintas curables por radiación de baja viscosidad, se puede usar cualquier tipo de sustrato/medio (poroso o no poroso) con tintas de curado dual de baja viscosidad sin limitación. El sustrato puede tratarse mediante descarga electrostática (corona) antes de imprimir para mejorar la adhesión entre la capa de tinta curada y dicho sustrato.

20 El uno o más pigmentos, preferiblemente pigmentos de seguridad, adecuados para ser utilizados para la invención se eligen de modo que confieran a las tintas de seguridad impresas de acuerdo con el proceso de impresión descrito en este documento propiedades seleccionadas del grupo que consiste en propiedades magnéticas, IR- propiedades absorbentes, propiedades ópticamente variables, propiedades de polarización de la luz, propiedades luminiscentes, propiedades conductoras y combinaciones de las mismas.

25 Los pigmentos magnéticos, adecuados para ser utilizados de acuerdo con una realización preferida de la invención, son ampliamente utilizados como materiales de marcado en aplicaciones de seguridad y se han utilizado desde hace mucho tiempo en el campo de la impresión de billetes, para conferir a la moneda impresa una característica de seguridad encubierta, es decir, una característica de seguridad que es detectable mediante un dispositivo de detección y/o medición, en este caso detectores magnéticos como los que utilizan los bancos comerciales para la clasificación de billetes a alta velocidad. Los pigmentos magnéticos exhiben propiedades magnéticas detectables particulares del tipo ferromagnético o ferrimagnético e incluyen pigmentos magnéticos permanentes (hechos de materiales magnéticos duros con coercitividad  $H_c > 1000$  A/m) y pigmentos magnetizables (hechos de materiales magnéticos blandos con coercitividad  $H_c \leq 1000$  A/m de acuerdo con IEC60404-1 (2000)). Los ejemplos típicos de materiales magnéticos incluyen hierro, níquel, cobalto, manganeso y sus aleaciones magnéticas, carbonilo de hierro, dióxido de cromo CrO<sub>2</sub>, óxidos de hierro magnético (por ejemplo, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), ferritas magnéticas M(II)Fe(III)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y hexaferritas M(II)Fe(III)<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, los granates magnéticos M(III)<sub>3</sub>Fe(III)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (como el granate de hierro de ytrio Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) y sus productos de sustitución isoestructural magnética y materiales con magnetización permanente (por ejemplo, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Los pigmentos magnéticos que comprenden un material de núcleo magnético que está rodeado (recubierto) por al menos una capa de otro material como los descritos en el documento WO 2010/115986 A2 también pueden usarse para la presente invención.

40 Otra posibilidad es el uso de pigmentos absorbentes de infrarrojos (IR), es decir, pigmentos hechos de materiales que absorben en el rango del infrarrojo cercano (NIR) del espectro electromagnético, más generalmente en el rango de longitud de onda de 700 nm a 2500 nm. Son ampliamente conocidos y utilizados como materiales de marcaje en aplicaciones de seguridad para conferir a los documentos impresos un elemento de seguridad encubierto que ayude a su autenticación. Por ejemplo, se han implementado elementos de seguridad que tienen propiedades absorbentes de IR en billetes de banco para su uso en equipos automáticos de procesamiento de moneda, en aplicaciones bancarias y de venta (cajeros automáticos, máquinas expendedoras automáticas, etc.), con el fin de reconocer un determinado billete de moneda y para verificar su autenticidad, en particular para distinguirlo de las réplicas hechas por fotocopiadoras en color. Los materiales absorbentes de IR incluyen materiales inorgánicos absorbentes de IR, vidrios que comprenden cantidades sustanciales de átomos o iones absorbentes de IR o entidades que muestran absorción IR como un efecto cooperativo, materiales orgánicos absorbentes de IR y materiales organometálicos absorbentes de IR (complejos de cationes) con ligando(s) orgánico(s), donde el catión separado y/o el ligando separado, o ambos juntos, tienen propiedades absorbentes de IR). Los ejemplos típicos de materiales absorbentes de IR incluyen, entre otros, negro de carbón, quinona-diimonio o sales de amonio, polimetinas (por ejemplo, cianinas, esquaraínas, croconasínas), tipo ftalocianina o naftalocianina (sistema pi absorbente de IR), ditiolenos, cuaterrileno diimidias, metales (por ejemplo, metales de transición o lantánidos) fosfatos, hexaboruro de lantano, óxido de indio y estaño, óxido de indio y estaño dopado, óxido de antimonio y estaño y óxido de estaño dopado (IV) (propiedad cooperativa del cristal de SnO<sub>4</sub>). Los materiales absorbentes de IR que comprenden un compuesto de elementos de transición y cuya absorción de infrarrojos es una consecuencia de transiciones electrónicas dentro de la capa d de átomos o iones de elementos de transición como los descritos en el documento WO 2007/060133 A2 también pueden usarse para la presente invención.

60 Los pigmentos ópticamente variables son otra opción para usar en otra realización y presentan un color dependiente del ángulo de visión o del ángulo de incidencia. Los pigmentos ópticamente variables se utilizan ampliamente como materiales

de marcado en aplicaciones de seguridad y se han utilizado desde hace mucho tiempo en el campo de la impresión de billetes para conferir a la moneda o documento impreso una característica de seguridad manifiesta que es directamente observable a simple vista. Los pigmentos ópticamente variables se seleccionan del grupo que consiste en pigmentos de interferencia de película delgada, pigmentos de interferencia de película delgada magnética, pigmentos revestidos de interferencia, pigmentos revestidos de interferencia magnética, pigmentos de cristal líquido colestérico ópticamente variables, pigmentos de cristal líquido colestérico magnético y mezclas de los mismos. Los pigmentos de interferencia de película fina magnética, los pigmentos colestéricos magnéticos y los pigmentos revestidos de interferencia magnética tienen la ventaja sobre sus contrapartes no magnéticas de que poseen una característica encubierta adicional que puede detectarse por medios electrónicos conocidos en la técnica para detectar materiales magnéticos.

Los pigmentos de interferencia de película delgada se describen, por ejemplo, en los documentos US 4,705,300; US 4,705,356; US 4,721,271; US 5,084,351; US 5,214,530; US 5,281,480; US 5,383,995; US 5,569,535, US 5,571,624 y en los documentos relacionados. Preferiblemente, los pigmentos de interferencia de película delgada comprenden una estructura multicapa de reflector/dieléctrico/absorbente de Fabry-Perot y más preferiblemente una estructura multicapa de absorbente/dieléctrico/reflecto/dieléctrico/absorbente de Fabry-Perot, donde las capas absorbentes transmiten y reflejan parcialmente, las capas dieléctricas transmiten y la capa reflectante refleja la luz entrante. Preferiblemente, la capa reflectora se selecciona del grupo que consiste en metales, aleaciones de metales y combinaciones de los mismos, preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en metales reflectantes, aleaciones de metales reflectantes y combinaciones de los mismos y más preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en aluminio (Al), cromo (Cr), níquel (Ni) y mezclas de los mismos y aún más preferentemente aluminio (Al). Preferiblemente, las capas dieléctricas se seleccionan independientemente del grupo que consiste en fluoruro de magnesio ( $MgF_2$ ), dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) y mezclas de los mismos y más preferiblemente fluoruro de magnesio ( $MgF_2$ ). Preferiblemente, las capas absorbentes se seleccionan independientemente del grupo que consiste en cromo (Cr), níquel (Ni), aleaciones metálicas y mezclas de los mismos y más preferiblemente cromo (Cr). Se prefiere particularmente una estructura multicapa de absorbente/dieléctrico/reflecto/dieléctrico/absorbente de Fabry-Perot que consta de una estructura multicapa de  $Cr/MgF_2/Al/MgF_2/Cr$ .

Como otro ejemplo adicional, los pigmentos magnéticos de interferencia de película fina son conocidos por los expertos en la técnica y se describen, por ejemplo, en los documentos US 4,838,648; WO 2002/073250 A2; EP 0 686 675 B1; WO 2003/000801 A2; US 6,838,166; WO 2007/131833 A1; EP 2 402 401 A1 y en los documentos que se citan en los mismos. Preferiblemente, los pigmentos magnéticos de interferencia de película delgada son pigmentos que tienen una estructura multicapa de Fabry-Perot de cinco capas y/o son pigmentos que tienen una estructura multicapa de Fabry-Perot de seis capas y/o son pigmentos que tienen una estructura multicapa de Fabry-Perot de siete capas.

Las estructuras multicapa Fabry-Perot de cinco capas preferidas comprenden estructuras multicapa absorbentes/dieléctricas/reflectoras/dieléctricas/absorbentes donde el reflector y/o el absorbente también es una capa magnética, preferiblemente el reflector y/o el absorbente es una capa magnética que comprende níquel, hierro y/o cobalto, y/o una aleación magnética que comprende níquel, hierro y/o cobalto y/o un óxido magnético que comprende níquel (Ni), hierro (Fe) y/o cobalto (Co).

Las estructuras multicapa Fabry-Perot de seis capas preferidas comprenden estructuras multicapa absorbentes/dieléctricas/reflectoras/magnéticas/dieléctricas/absorbentes.

Las estructuras multicapa Fabry Perot de siete capas preferidas comprenden estructuras multicapa absorbentes/dieléctricas/reflectoras/magnéticas/reflectoras/dieléctricas/absorbentes tales como las descritas en el documento WO 2002/073250 A2.

Además, los pigmentos de interferencia de película delgada y los pigmentos de interferencia magnéticos de película delgada se pueden usar como etiquetas, para agregar una característica de seguridad encubierta adicional al documento o moneda impresa. Dichos pigmentos poseen, además de sus propiedades de cambio de color ya descritas, una forma específica y/o bordes diseñados específicamente y/o un logotipo o una indicación que son observables solo con un aumento potente. Dichos pigmentos se describen, por ejemplo, en los documentos US 7,241,489 B2, US 9,164,575 B2 y US 9,458,324 B2.

Los pigmentos con recubrimiento de interferencia adecuados incluyen estructuras que comprenden un sustrato seleccionado del grupo que consiste en núcleos metálicos como titanio, plata, aluminio, cobre, cromo, hierro, germanio, molibdeno, tantalio o níquel recubierto con una o más capas hechas de óxidos metálicos, así como una estructura compuesta por un núcleo de micas sintéticas o naturales, otros silicatos estratificados (por ejemplo, talco, caolín y sericita), vidrios (por ejemplo, borosilicatos), dióxidos de silicio ( $SiO_2$ ), óxidos de aluminio ( $Al_2O_3$ ), óxidos de titanio ( $TiO_2$ ), grafitos y mezclas de los mismos recubiertos con una o más capas de óxidos metálicos (por ejemplo, óxidos de titanio, óxidos de circonio, óxidos de estaño, óxidos de cromo, óxidos de níquel, óxidos de cobre y óxidos de hierro), las estructuras descritas anteriormente se han descrito, por ejemplo, en Chem. Rev. 99 (1999), G. Pfaff y P. Reynders, páginas 1963-1981 y WO 2008/083894 A1. Los ejemplos típicos de estos pigmentos revestidos por interferencia incluyen, sin limitación, núcleos de óxido de silicio revestidos con una o más capas hechas de óxido de titanio, óxido de estaño y/u óxido de hierro; núcleos de mica natural o sintética revestidos de una o varias capas de óxido de titanio, óxido de silicio y/u óxido de hierro, en particular núcleos de mica revestidos de capas alternas de óxido de silicio y óxido de titanio; núcleos de borosilicato

5 revestidos con una o más capas de óxido de titanio, óxido de silicio y/u óxido de estaño; y núcleos de óxido de titanio recubiertos con una o más capas de óxido de hierro, óxido-hidróxido de hierro, óxido de cromo, óxido de cobre, óxido de cerio, óxido de aluminio, óxido de silicio, vanadato de bismuto, titanato de níquel, titanato de cobalto y/o dopado con antimonio, óxido de estaño dopado con flúor o dopado con indio; núcleos de óxido de aluminio recubiertos con una o más capas de óxido de titanio y/u óxido de hierro.

10 Los pigmentos revestidos por interferencia magnética adecuados incluyen, sin limitación, estructuras que comprenden un sustrato seleccionado del grupo que consiste en un núcleo revestido con una o más capas, donde al menos uno del núcleo o una o más capas tienen propiedades magnéticas. Dichos pigmentos se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0 341 002 B2, EP 0 686 675 B1, WO 2010/149 266 A1 y WO 2012/084 097 A1. En el documento EP 0 341 002 B2 se describen pigmentos revestidos por interferencia magnética con características ópticamente variables, que comprenden un sustrato y un revestimiento de interferencia dieléctrico-metálico de película fina multicapa sobre el mismo, donde el revestimiento de interferencia dieléctrico-metálico comprende una capa metálica reflectante que es de un material que tiene propiedades magnéticas, así como propiedades reflectantes, como una aleación de cobalto-níquel. En el documento EP 0 686 675 B1 se describen pigmentos revestidos por interferencia magnética hechos de sustratos metálicos no ferromagnéticos laminares revestidos con una primera capa ferromagnética, una segunda capa de sílice, alúmina o sus hidratos, una tercera capa de metal o de un óxido metálico y opcionalmente una cuarta capa de un óxido de metal incoloro o coloreado. En el documento WO 2010/149 266 A1 se describen pigmentos revestidos por interferencia magnética que tienen al menos un sustrato escamoso transparente que tiene dos superficies principales y un revestimiento que comprende maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Las capas dieléctricas opcionales entre el sustrato y la capa de maghemita y/o encima de dicha capa imparten propiedades ópticamente variables a los pigmentos. El documento WO 2012/084 097 A1 divulga pigmentos similares al documento WO 2010/149 266 A1, donde la capa de maghemita se reemplaza por una primera capa de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y/o goethita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ), y una segunda capa de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), donde el espesor de la capa compuesta por magnetita es mayor que el espesor de la capa compuesta por hematita y/o goethita.

25 De acuerdo con otra realización de la invención, se pueden utilizar pigmentos de cristal líquido colestérico, que se basan en las propiedades específicas de los cristales líquidos en fase colestérica, que presentan un orden molecular en forma de superestructura helicoidal perpendicular a los ejes longitudinales de sus moléculas. La superestructura helicoidal está en el origen de una modulación periódica del índice de refracción en todo el material de cristal líquido, que a su vez da como resultado una transmisión/reflexión selectiva de determinadas longitudes de onda de luz (efecto de filtro de interferencia). Los pigmentos de cristal líquido colestérico están hechos de polímeros de cristal líquido colestérico que se pueden obtener sometiendo una o más sustancias reticulables (compuestos nemáticos) con una fase quiral a alineación y orientación. La inclinación (es decir, la distancia sobre la cual se completa una rotación completa de  $360^\circ$  de la disposición helicoidal) se puede ajustar en particular variando los factores seleccionables, incluyendo la temperatura y la concentración de disolventes, cambiando la naturaleza de los componentes quirales y la relación de compuestos nemáticos y quirales. La reticulación bajo la influencia de la radiación ultravioleta inmoviliza la inclinación en un estado predeterminado fijando la forma helicoidal deseada, de manera que se fija el color de los materiales de cristal líquido colestérico resultantes, independientemente de factores externos como la temperatura.

40 A continuación, los polímeros de cristal líquido colestérico pueden moldearse en pigmentos de cristal líquido colestérico triturando posteriormente el polímero hasta obtener el tamaño de partícula deseado. Ejemplos de recubrimientos, películas y pigmentos hechos de materiales de cristal líquido colestérico y su preparación se describen, por ejemplo, en US 5,211,877, US 5,362,315, US 6,423,246, EP 1 213 338 A1, EP 1 046 692 A1 y EP 0 601 483 A1.

45 Los pigmentos de cristal líquido colestérico magnético incluyen, sin limitación, pigmentos de cristal líquido colestérico monocapa magnéticos y pigmentos de cristal líquido colestérico multicapa magnéticos. Estos pigmentos se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2006/063926 A1, US 6,582,781 y US 6,531,221. El documento WO 2006/063926 A1 describe monocapas y pigmentos obtenidos a partir de las mismas con alto brillo y propiedades de cambio de color con propiedades particulares adicionales tales como magnetización. Las monocapas y pigmentos descritos, que se obtienen a partir de la trituración de dichas monocapas, incluyen una mezcla de cristal líquido colestérico reticulado tridimensionalmente y nanopartículas magnéticas. Los documentos US 6,582,781 y US 6,410,130 describen pigmentos multicapa colestéricos en forma de plaquetas que comprenden la secuencia A1/B/A2, donde A1 y A2 pueden ser idénticos o diferentes y cada uno comprende al menos una capa colestérica, y B es una capa intermedia que absorbe todo o parte de la luz transmitida por las capas A1 y A2 e impartiendo propiedades magnéticas a dicha capa intermedia. El documento US 6,531,221 describe pigmentos multicapa colestéricos en forma de plaquetas que comprenden la secuencia A/B y opcionalmente C, donde A y C son capas absorbentes que imparten propiedades magnéticas, y B es una capa colestérica.

60 Además de las propiedades mencionadas anteriormente, los pigmentos de cristal líquido colestérico y los pigmentos de cristal líquido colestérico magnético también pueden mostrar propiedades específicas de polarización de la luz. Los cristales líquidos en fase colestérica presentan un orden molecular en forma de superestructura helicoidal perpendicular a los ejes longitudinales de sus moléculas, cuyo sentido de rotación depende de la quiralidad de dichas moléculas. Esta disposición molecular helicoidal conduce a materiales de cristal líquido colestérico que presentan la propiedad de dispersar la luz incidente no polarizada en luz polarizada circularmente, es decir, la luz reflejada está polarizada circularmente hacia la izquierda o hacia la derecha dependiendo del sentido de rotación de las hélices. Dado que el ojo humano no puede detectar el estado de polarización de la luz, la característica de seguridad que contiene pigmentos de cristal líquido colestérico se observa a través de un filtro polarizado circular simple o utilizando un dispositivo electrónico

diseñado específicamente.

Cabe señalar que las propiedades ópticamente variables de los pigmentos de seguridad ópticamente variables descritos anteriormente en el presente documento no se limitan al rango visible del espectro electromagnético. Por ejemplo, los elementos de seguridad ópticamente variables obtenidos a partir de ellos pueden presentar, al menos en un ángulo de visión, una posición diferente de la banda de reflexión selectiva y/o un parámetro de índice de color CIE (1976) diferente en el visible, IR (infrarrojo) o rangos UV (ultravioleta) y/o propiedades de cambio de color del rango visible al rango IR, o del rango UV al rango visible o del rango UV al rango IR.

Los materiales luminiscentes se pueden utilizar como marcadores en aplicaciones de seguridad. Los materiales luminiscentes pueden ser, por ejemplo, sustancias inorgánicas (cristales huésped inorgánicos o vidrios dopados con iones luminiscentes), orgánicas u organometálicas (complejos de ion(es) luminiscente(s) con ligando(s) orgánico(s)). Los materiales luminiscentes pueden absorber ciertos tipos de energía en el espectro electromagnético, es decir, el rango UV, VIS e IR, actuando sobre ellos y posteriormente emitiendo al menos parcialmente esta energía absorbida como radiación electromagnética. Los materiales luminiscentes se detectan exponiéndolos a una cierta longitud de onda de luz y analizando la luz emitida. Los materiales luminiscentes de conversión descendente absorben la radiación electromagnética a una frecuencia más alta (longitud de onda más corta) y, al menos parcialmente, la reemiten a una frecuencia más baja (longitud de onda más larga). Los materiales luminiscentes de conversión ascendente absorben la radiación electromagnética a una frecuencia más baja y, al menos parcialmente, la reemiten a una frecuencia más alta. La emisión de luz de materiales luminiscentes surge de estados excitados en átomos o moléculas. Los materiales luminiscentes se pueden dividir en: (i) materiales fosforescentes en los que se observa una emisión de radiación retardada en el tiempo después de que se elimina la radiación de excitación (típicamente, con una vida útil de decaimiento de aproximadamente 1  $\mu$ s a aproximadamente 100 s), y (ii) materiales fluorescentes en los que se observa una rápida emisión de radiación tras la excitación (típicamente, con una vida útil de decaimiento inferior a 1  $\mu$ s). Tanto los materiales fluorescentes como los fosforescentes pueden usarse en las tintas de seguridad descritas en este documento. En el caso de compuestos fosforescentes, la medición de las características de decaimiento también se puede realizar como medio de autenticación adicional.

Los pigmentos luminiscentes que de acuerdo con una realización preferida de la invención pueden usarse en tintas, se han descrito, por ejemplo, en los documentos US 6 565 770, WO 2008/033059 A2 y WO 2008/092522 A1. Los ejemplos de pigmentos luminiscentes incluyen, entre otros, óxidos, sulfuros, oxisulfuros, fosfatos, tiogalatos, aluminatos, boratos, silicatos, vanadatos, titanatos, etc. de cationes no luminiscentes, dopados con al menos un catión luminiscente elegido del grupo que consiste en metales de transición y los iones de tierras raras, como por ejemplo, los mencionados en los documentos EP 0 985 007 A1, US 6 180 029 B1 o US 7,476,411 B1; materiales luminiscentes que tienen múltiples respuestas a la excitación como, por ejemplo, los descritos en US 8,257,612 B2. Los ejemplos típicos de pigmentos luminiscentes incluyen, sin limitación, al menos una red seleccionada del grupo que consiste en compuestos de itrio (preferiblemente itria, borato de itrio, fosfato de itrio, aluminato de itrio), compuestos de lutecio (preferiblemente óxido de lutecio y aluminato de lutecio) compuestos de lantano (preferiblemente óxido de lantano, oxisulfuro de lantano, fosfato de lantano, aluminato de lantano, borato de lantano y silicato de lantano) y mezclas de los mismos y al menos un elemento lantánido dopante (preferiblemente seleccionado del grupo formado por cationes de iterbio, cationes de erbio, cationes de tulio y mezclas de los mismos) como los descritos en los documentos US 7,922,936 B2 y EP 2 038 372 B1. Otros ejemplos típicos incluyen pigmentos de quelato de lantánido (III), el término "quelato" como se usa en el presente documento define un compuesto que comprende uno o más centros metálicos y uno o más ligandos orgánicos que a su vez proporcionan sitios de coordinación para la unión de metales. Preferiblemente, dichos pigmentos quelatos de lantánidos (III) comprenden uno o más ligandos orgánicos capaces de absorber la luz ultravioleta, como los descritos en el «Handbook on the Physics and Chemistry of rare earths», vol. 35, cap. 225, pág. 145-153, 2005. Otros ejemplos se encuentran, por ejemplo, en US 7.108.742 B2. Una clase específica de pigmentos luminiscentes son los compuestos que absorben en el rango UV y emiten en el rango NIR o IR. Dichos compuestos son particularmente deseables para aplicaciones de seguridad, ya que no pueden observarse a simple vista y necesitan un equipo especial tanto para la excitación como para la detección de emisión, mejorando así en gran medida la resistencia antifalsificación de los elementos de seguridad que los contienen. Dichos compuestos pueden ser, por ejemplo, pigmentos de estannato de bario, que han sido descritos por Mizoguchi et al. (J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 9796).

Los materiales de conversión ascendente comunes útiles como pigmentos para la invención descrita en este documento son de naturaleza inorgánica y consisten esencialmente en una red cristalina en la que están presentes iones de tierras raras como activadores y sensibilizadores. Las características de excitación y emisión de los materiales de conversión ascendente son características inherentes de los iones de tierras raras empleados. Los activadores de luminiscencia de iones de tierras raras tienen estados excitados relativamente duraderos y una estructura electrónica particular. Esto permite que la energía de dos o más fotones en sucesión se transmita a un solo centro de luminiscencia y se acumule allí. De este modo, un electrón se promueve a un nivel de energía más alto que el correspondiente a la energía del fotón entrante. Cuando este electrón regresa de su nivel superior al estado fundamental, se emite un fotón que tiene aproximadamente la suma de las energías de los fotones de excitación acumulados. De esta manera es posible convertir, por ejemplo, la radiación IR en luz visible. Los haluros de metales alcalinos y alcalinotérreos, y los haluros, oxihaluros y oxisulfuros de itrio, lantano y gadolinio se utilizan principalmente como material huésped, mientras que por ejemplo,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$  sirven como activadores. Además,  $\text{Yb}^{3+}$  y/u otros iones pueden estar presentes en la red cristalina como sensibilizadores para aumentar el rendimiento cuántico. Los pigmentos de conversión ascendente se describen, por

ejemplo, en los documentos WO 2001/051 571 A1, EP 2 621 736 A2 y EP 0 966 504 B1.

5 Otra realización posible es el uso de pigmentos conductores, que se utilizan en el campo de la impresión de seguridad para conferir al documento de valor (por ejemplo, un billete de banco, pasaporte, tarjetas de identificación y similares) una característica de seguridad encubierta adicional. Una característica de seguridad hecha de una tinta de seguridad que comprende uno o más pigmentos conductores puede detectarse mediante dispositivos de detección simples, como circuitos de electrodos que se ponen en contacto con dicha característica de seguridad. Ventajosamente, dichos dispositivos de detección comprenden medios electrónicos sin contacto, tales como sensores inductivos o capacitivos. En el campo de la seguridad, se suelen preferir los sensores capacitivos porque son capaces de detectar pequeños elementos conductores sin interactuar con el entorno (sustrato o hardware circundante).

10 Las tintas conductoras utilizadas de acuerdo con otra realización adicional de la invención contienen, por ejemplo, pigmentos conductores hechos de sustratos no conductores, como óxidos de titanio, micas sintéticas o naturales, otros filossilicatos, vidrios, dióxidos de silicio u óxidos de aluminio que están envueltos por una capa conductora. Se prefieren los pigmentos conductores que muestran una alta relación de aspecto, también llamados pigmentos flotantes, que se orientan rápidamente después de la impresión, de manera que sus dos dimensiones más largas son sustancialmente paralelas a la superficie del sustrato y mejoran de esta manera la conductividad de la característica de seguridad. Dependiendo del grosor de los pigmentos conductores de alta relación de aspecto y del grosor de la capa de tinta impresa, es posible obtener características de seguridad conductoras transparentes o semitransparentes que son fáciles de integrar en el diseño del documento de seguridad. En el documento US 7 416 688 B2 se describen, por ejemplo, pigmentos conductores transparentes de sustratos en forma de escamas revestidos con una capa conductora, donde el área de partícula mediana ponderada en número  $F_{50}$  de los pigmentos conductores transparentes es mayor o igual a  $150 \mu\text{m}^2$ . Los pigmentos particularmente preferidos comprenden mica recubierta con una capa de óxido de estaño dopado con antimonio, mica recubierta con una capa de óxido de titanio, una capa de óxido de silicio y una capa de óxido de estaño dopado con antimonio, o mica recubierta con una capa de óxido de estaño dopado con antimonio y una capa de óxido metálico, en particular una capa de óxido de titanio.

15 Alternativamente, y si no es obligatoria una alta transparencia, las tintas conductoras imprimibles utilizadas de acuerdo con otro ejemplo de la invención pueden contener escamas de alta relación de aspecto hechas de uno o más metales, como aluminio, cobre, níquel, hierro, plomo, zinc y estaño y aleaciones de los mismos.

20 Además, las características de seguridad que comprenden uno o más materiales conductores pueden contener uno o más materiales luminiscentes. El uno o más materiales luminiscentes se seleccionan del grupo que consiste en moléculas luminiscentes (que se disuelven homogéneamente en la matriz de tinta), pigmentos luminiscentes (que se dispersan dentro de dicha matriz de tinta), puntos cuánticos semiconductoros (como CdSe, ZnS, ZnSe, CdZnSe, CdS, InAs, InP, CdSeS), polímeros luminiscentes y pigmentos cuya superficie está tratada con una capa luminiscente. Tras la estimulación eléctrica de contacto o sin contacto (por ejemplo, capacitiva o inductiva), el uno o más materiales luminiscentes emiten una radiación electromagnética que puede ser visible a simple vista y/o detectada utilizando medios electrónicos conocidos en la técnica. Tal característica de seguridad se describe, por ejemplo, en US 2014/291 495 A1.

25 Típicamente, el tamaño medio de partícula D50 de uno o más pigmentos es de alrededor de  $0,5 \mu\text{m}$  a alrededor de  $30 \mu\text{m}$ , preferiblemente de alrededor de  $1 \mu\text{m}$  a alrededor de  $20 \mu\text{m}$  y más preferiblemente de alrededor de  $2 \mu\text{m}$  a alrededor de  $10 \mu\text{m}$ . El tamaño de partícula D90 es de alrededor de  $1 \mu\text{m}$  a alrededor de  $50 \mu\text{m}$ , preferiblemente de alrededor de  $2 \mu\text{m}$  a alrededor de  $30 \mu\text{m}$  y más preferiblemente de alrededor de  $5 \mu\text{m}$  a alrededor de  $20 \mu\text{m}$ .

30 El proceso de impresión descrito en este documento no está limitado por la densidad de uno o más pigmentos, como suele ser el caso con los cabezales de impresión de inyección de tinta estándar. Por lo general, la densidad de los pigmentos ópticamente variables (incluyendo los pigmentos de cristal líquido colestérico), los pigmentos de interferencia de película delgada magnéticos o magnetizables y las partículas recubiertas de interferencia (pigmentos nacarados) está entre aproximadamente  $1,2 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  y aproximadamente  $4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ , la densidad de los pigmentos luminiscentes está entre alrededor de  $3 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  y alrededor de  $5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  y la densidad del material o pigmentos magnéticos, respectivamente está entre alrededor de  $5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  y alrededor de  $10^4 \text{ kg/m}^3$ .

35 La concentración de uno o más pigmentos de seguridad está limitada únicamente por la viscosidad de la tinta, que se ha discutido anteriormente. Por ejemplo, en una tinta que contiene un pigmento ópticamente variable (OVP®), la concentración de dicho pigmento de color variable está entre aproximadamente el 2,5 % en peso y aproximadamente el 35 % en peso, dependiendo del efecto visual deseado. En una tinta que contiene un pigmento magnético, la concentración de dicho pigmento magnético está entre aproximadamente el 5 % en peso y aproximadamente el 60 % en peso, para obtener una señal magnética lo suficientemente fuerte y en una tinta que contiene un pigmento luminiscente, la concentración de dicho pigmento luminiscente está entre aproximadamente el 2 % en peso y aproximadamente el 20 % en peso, dependiendo de la intensidad de emisión deseada.

40 De acuerdo con una realización preferida de la invención, la característica de seguridad obtenida utilizando el proceso de impresión descrito en el presente documento es una característica de seguridad manifiesta que comprende uno o más pigmentos seleccionados del grupo que consta de pigmentos ópticamente variables (incluyendo los pigmentos de cristal líquido colestérico), donde al menos un pigmento satisface la fórmula especificada en la reivindicación 1.

De acuerdo con otra realización preferida de la invención, la característica de seguridad obtenida utilizando el proceso de impresión descrito en este documento es una característica de seguridad encubierta que comprende uno o más pigmentos seleccionados del grupo que consiste en pigmentos magnéticos, pigmentos magnéticos de interferencia de película fina, pigmentos revestidos de interferencia magnética, pigmentos de cristal líquido colestérico magnético, pigmentos luminiscentes, pigmentos conductores y pigmentos absorbentes de infrarrojos, donde al menos uno o más pigmentos satisfacen la fórmula especificada en la reivindicación 1.

Dichas características de seguridad visibles y/o encubiertas pueden imprimirse utilizando el proceso de impresión descrito en el presente documento para formar un código de barras, un código 2D (como un código QR) o una insignia alfanumérica. En otra realización, pueden formar una forma geométrica (como un polígono regular o irregular), un logotipo, una imagen o un patrón aleatorio.

La invención también se refiere a un sistema para imprimir elementos de seguridad de acuerdo con cualquiera de los métodos descritos. El sistema comprende por la presente una estructura de cabezal de impresión de chorro de tinta flexionable para imprimir una tinta, la cual incluye uno o más pigmentos de seguridad donde al menos un pigmento satisface la fórmula especificada en la reivindicación 7.

**Ejemplos**

La presente invención se analiza a continuación con más detalle con referencia a ejemplos no limitativos. Los ejemplos siguientes proporcionan más detalles para la preparación y el uso de las tintas para chorro de tinta de acuerdo con la invención.

Las diferentes tintas que se describen en los ejemplos se han impreso con una impresora hecha a medida equipada con un solo cabezal de impresión con inyectores piezoeléctricos flexionables accionados eléctricamente. Su arquitectura de inyectores se describe, por ejemplo, en la patente EP 1 071 559 B1. Además, para evitar la sedimentación de pigmentos, la impresora está equipada con un sistema de alimentación de tinta especializado en la sedimentación de pigmentos (por ejemplo, descrito en la patente EP 2 867 027 B1). La impresión con el cabezal de impresión se probó durante al menos cuatro horas.

**Ejemplo 1**

**Tabla 1a** (Tinta a base de solvente de baja viscosidad que contiene OVP®) – composición

Ingredientes	Composición química	Cantidad (% en peso)
Disolvente 1	Etanol 95% (Brenntag)	49
Disolvente 2	Acetato de etilo 99-100 % (Brenntag)	15
Disolvente 3	Dowanol DPM (Brenntag)	15
Resina 1	Nitrocelulosa (Dow Chemicals)	9
Resina 2	Poliuretano (Siegwerk)	3
Agente humectante	Dispersante polimérico activo (Lubrizol)	1
OVP®a)	VIAVI Solutions	8

Donde a) es un pigmento ópticamente variable de cian a púrpura que tiene una forma de escamas de tamaño D50 de aproximadamente 15 µm, D90 de aproximadamente 24 µm, un espesor de aproximadamente 1 µm y una densidad de aproximadamente 2400 kg/m³. La distribución del tamaño de partícula se determinó utilizando un aparato de difracción láser CI-LAS 1090.

La densidad del vehículo de tinta se midió con un picnómetro BlauBrand® calibrado siguiendo la norma ISO 758:1976 (Productos químicos líquidos para uso industrial - Determinación de la densidad a 20 °C) y fue de 870 kg/m³.

El número de Peclet (Pe) se calculó a partir del tamaño de partícula D90 = 2,4·10<sup>-5</sup> m, la densidad medida 870 kg/m³ del vehículo de tinta y la densidad 2400 kg/m³ del pigmento para ser igual a aproximadamente 320000 a temperatura ambiente.

Las resinas se añadieron a la mezcla de disolventes y se agitaron a 45 °C hasta su total disolución. Se añadió el humectante y finalmente se añadió el pigmento y se dispersó durante 5 minutos a 3000 rpm utilizando un Dispermat (LC220-12). La viscosidad de la tinta fue de 10,6 mPas a 1000s<sup>-1</sup> y 25 °C. La tensión superficial de la tinta, medida usando un tensiómetro de fuerza (K11 de Kruss, equipado con una placa Wilhelmy) fue de 24,2 mN/m.

La tinta a base de solvente de baja viscosidad que contenía OVP® obtenida de esta manera se imprimió utilizando un

cabezal de impresión flexensional en papel fotográfico HP Premium Plus para inyección de tinta (papel recubierto de PE con una capa receptiva a la tinta) para formar un código QR que cambiaba de color y medía 1 cm X 1 cm.

5 Las propiedades de cambio de color de la tinta se determinaron usando un goniómetro específicamente desarrollado para tintas ópticamente variables (Goniospektrometer Codec WI-10 5&5 de Phyma GmbH Austria). Los valores  $L^*a^*b^*$  del parche impreso se determinaron en dos ángulos, respectivamente  $0^\circ$  con respecto a la normal (indicados a continuación como vista ortogonal en la Tabla 1c a continuación) con iluminación a  $22,5^\circ$  y  $67,5^\circ$  con respecto a la normal (indicados a continuación como vista rasante en la Tabla 1c a continuación) con iluminación a  $45^\circ$ . Los valores de  $h^*$  y  $c^*$  que se muestran en las siguientes tablas se calcularon a partir de los valores de  $a^*$  y  $b^*$  según el espacio de color CIELAB (1976),  
10 donde:

$$c^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

y

$$15 \quad h^* = \operatorname{tg}^{-1} \frac{a^*}{b^*}$$

**Tabla 1c** (propiedades de cambio de color de la tinta IJ del Ej. 1) – Resultados

	$c^*$	$h^*$
Vista ortogonal	37,0	230
Vista rasante	28,7	41
Desplazamiento del color		$189^\circ$

20 El código QR de 1 cm x 1 cm se puede leer fácilmente con un teléfono inteligente Apple SE equipado con la aplicación i-nigma QR de 3GVision.

25 Como puede deducirse de los resultados de la Tabla 1c, la tinta a base de disolvente de baja viscosidad que contiene OVP® del Ejemplo 1 produjo un sorprendente efecto de cambio de color. A pesar de la alta concentración de OVP® en la tinta (8 % en peso), su alta densidad ( $2400\text{kg/m}^3$ ) y su gran tamaño de partícula ( $D_{50} = 15\mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 24\mu\text{m}$ ), la tinta pudo imprimirse durante varias horas sin la obstrucción de los inyectores o la sedimentación que conduce a que se depositen cantidades reducidas de OVP® sobre el sustrato.

## Ejemplo 2

30 **Tabla 2a** (tinta magnética negra a base de agua de baja viscosidad) – composición

Ingredientes	Composición química	Cantidad (% en peso)
Resina	Resina acrílica (DSM)	22,21
Disolvente 1	Agua desmineralizada	45,17
Disolvente 2	Glicerina (INTERFAT)	8,88
Base	Hidróxido de amonio al 25 % (Brenntag)	0,89
Agente antiespumante	Polisiloxano (Evonik)	1,04
Agente humectante 1	Copolímero de bloque acrílico de alto peso molecular (BYK)	1,45
Agente humectante 2	Dispersante polimérico activo (Lubrizol)	0,36
Pigmento negro magnético	PIGMENTO MAGNETICO 340 <sup>b)</sup> (BASF, CAS 1309-38-2)	20

Donde b) es magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (CI Pigmento negro 11),  $D_{50}$  alrededor de las  $6,5 \mu\text{m}$ ,  $D_{90}$  alrededor de las  $12,5 \mu\text{m}$ , densidad  $5200 \text{kg/m}^3$ , fuerza de campo coercitivo  $18 \text{kA/m}$ .

35 La densidad del vehículo de tinta se midió como en el Ejemplo 1 y fue de  $1028 \text{kg/m}^3$ .

El número de Peclet (Pe) se calculó a partir del tamaño de partícula  $D_{90} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{m}$ , la densidad medida  $1028 \text{kg/m}^3$  del vehículo de tinta y la densidad  $5200 \text{kg/m}^3$  del pigmento para ser igual a aproximadamente 65000 a temperatura ambiente.

40 Se añadió la resina a la solución que comprendía agua, glicerina e hidróxido de amonio y se agitó hasta su completa disolución. Después de la disolución completa, el pH fue de alrededor de 8. A continuación, se añadieron el agente

antiespumante y los agentes humectantes y se mezclaron utilizando un Dispermat (LC220-12) durante 5 minutos a 500 rpm. Finalmente se añadió el pigmento negro magnético y se dispersó durante 5 minutos a 3000 rpm. La viscosidad de la tinta fue de 26,4 mPas a 1000s<sup>-1</sup> y 25 °C, y su tensión superficial fue de 23,7 mN/m.

5 La tinta acuosa magnética negra de baja viscosidad obtenida de esta manera se imprimió utilizando un cabezal de impresión de tensión flexible sobre un sustrato M-cote 120 de laminado de papel Gascogne para formar un patrón de forma rectangular de dimensiones 28 cm x 13 cm. Se obtuvo una capa de tinta con un espesor de aproximadamente 6 µm, determinado utilizando un Altisurf 500 (Altimet).

10 Se despegaron dos muestras de la capa de tinta para medir su rendimiento magnético utilizando un VSM (magnetómetro de muestra vibrante) de Lake Shore Cryotronics Inc., con una intensidad de campo de 1 Tesla. Se registró un bucle de histérisis completo para ambas muestras, y la remanencia (Wb/m<sup>2</sup>) así como la intensidad del campo coercitivo (A/m) se derivaron de las curvas. Los resultados aparecen en la Tabla 2c a continuación.

15 **Tabla 2c** - remanencia y coercitividad de la capa de tinta magnética

Muestra	Grosor de la capa [µm]	Superficie de la muestra [cm <sup>2</sup> ]	Volumen de muestra [cm <sup>3</sup> ]	Remanencia [Wb/m <sup>2</sup> ]	Fuerza de campo coercitivo [A/m]
1	6	0,283	1,696·10 <sup>-4</sup>	3,194·10 <sup>-2</sup>	1,822·10 <sup>4</sup>
2	6	0,216	1,297·10 <sup>-4</sup>	3,642·10 <sup>-2</sup>	1,814·10 <sup>4</sup>

A pesar de la alta concentración del pigmento negro magnético en la tinta (20 % en peso), su alta densidad (5200kg/m<sup>3</sup>) y su gran tamaño de partícula (D50 = 6.5 µm, D90 = 12.5 µm), la tinta se pudo imprimir durante varias horas sin que se obstruyeran los inyectores ni se produjera sedimentación, lo que reduce la cantidad de pigmento negro magnético que se deposita sobre el sustrato.

**Ejemplo 3**

**Tabla 3a** (tinta a base de solvente de baja viscosidad que contiene un convertidor ascendente) - composición

Ingredientes	Composición química	Cantidad (% en peso)
Disolvente 1	Etanol 95 % (Brenntag)	53,7
Disolvente 2	Dowanol DPM (Brenntag)	15
Disolvente 3	Acetato de etilo 99-100 % (Brenntag)	15
Resina 1	Nitrocelulosa (Dow Chemicals)	10
Resina 2	Poliuretano (Siegwerk)	3,3
Agente humectante	Dispersante polimérico activo (Lubrizol)	1
Convertidor ascendente <sup>o</sup>	LUMILUX® VERDE UC-3 53102 (Honeywell)	2

25 Donde c) es un pigmento de oxisulfuro con D50 de aproximadamente 3,45 µm, D90 de aproximadamente 12,5 µm y densidad de aproximadamente 4900 kg/m<sup>3</sup>.

30 La densidad del vehículo de tinta se midió como en los Ejemplos 1 y 2 y fue de 868 kg/m<sup>3</sup>.

El número de Peclet (Pe) se calculó a partir del tamaño de partícula *D90* = 1,25·10<sup>-5</sup> m, la densidad calculada de 868 kg/m<sup>3</sup> del vehículo de tinta y la densidad de 4900 kg/m<sup>3</sup> del pigmento para ser igual a aproximadamente 62000 a temperatura ambiente.

35 Las resinas se añadieron a la mezcla de disolventes y se agitaron a 45 °C hasta su total disolución. Se añadió el agente humectante y finalmente se añadió el convertidor ascendente y se dispersó durante 5 minutos a 3000 rpm usando un Dispermat (LC220-12). La viscosidad de la tinta fue de 11,6 mPas a 1000s<sup>-1</sup> y 25 °C, y su tensión superficial fue de 24,5 mN/m.

40 La tinta a base de disolvente de baja viscosidad obtenida de esta manera que contenía un convertidor ascendente se imprimió utilizando un cabezal de impresión flextensional sobre un sustrato M-cote 120 de laminado de papel Gascogne para formar un patrón de forma rectangular de dimensiones 28 cm x 13 cm.

45 La muestra impresa se iluminó con un diodo láser de 980 nm (Ledgor Lighting Technology). En la Tabla 3c se indican las propiedades de color del parche impreso tras la iluminación.



**Tabla 3c** (propiedades de color de la tinta IJ del Ejemplo 3 iluminada a 980nm) – Resultados

	L*	c*	h*
sin iluminación	0	0	0
con iluminación	76,3	98	130

5 Como puede deducirse de los resultados de la Tabla 3c, el parche impreso con la tinta a base de solvente de baja viscosidad del Ejemplo 3 fue claramente reconocible a simple vista cuando se iluminó con un diodo láser NIR. Además, a pesar de la alta densidad (4900 kg/m<sup>3</sup>) y el gran tamaño de partícula (D50 = 3,5 µm, D90 = 12,5 µm) del convertidor ascendente, la tinta se podía imprimir durante varias horas sin que se obstruyeran los inyectores ni se sedimentara. cantidades reducidas de convertidor ascendente que se depositan sobre el sustrato.

#### 10 Ejemplo 4

**Tabla 4a** (tinta a base de solvente de baja viscosidad que contiene un pigmento luminiscente) – composición

Ingredientes	Composición química	Cantidad (% en peso)
<i>Parte A</i>		
Resina	Polivinilbutiral (Sekisui)	6,5
Solvente 1	Etanol 95% (Brenntag)	26,0
Pigmento luminiscente d)	LUMILUX® VERDE CD 140 (Honeywell)	10,0
Cera	Cera de polietileno modificada con politetrafluoroetileno (Clariant)	2,0
Extensor	AEROSIL®200 (Evonik)	0,5
Solvente 2	n-propanol (Brenntag)	5
<i>Parte B</i>		
Solvente 3	Etanol 95 % (Brenntag)	25
Solvente 4	Dowanol DPM (Brenntag)	25

15 Donde d) es un pigmento de sulfuro de zinc con D50 de aproximadamente 0,6 µm, D90 de aproximadamente 1,1 µm y densidad de aproximadamente 4100 kg/m<sup>3</sup>.

Se calculó que la densidad del vehículo de tinta a partir de las densidades de los componentes individuales era de 872 kg/m<sup>3</sup>.

20 El número de Peclet (Pe) se calculó a partir del tamaño de partícula  $D_{90} = 1,1 \cdot 10^{-6}$  m, la densidad calculada de 872 kg/m<sup>3</sup> del vehículo de tinta y la densidad de 4100 kg/m<sup>3</sup> del pigmento, para ser igual a aproximadamente 3 a temperatura ambiente.

25 Para preparar la tinta de chorro de tinta del Ejemplo 4, se añadieron primero 130 g de resina a 520 g de etanol al 95 % (disolvente 1) y se agitó a 45 °C hasta que se disolvió por completo. Esta solución se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en el recipiente de un sistema de molienda de perlas APS 3000 (VMA Getzmann GmbH). Se añadieron secuencialmente 200 g de pigmento luminiscente, 40 g de cera, 10 g de diluyente y 100 g de n-propanol (disolvente 2) mientras se agitaba suavemente. A continuación, se introdujo en la mezcla un impulsor de poliamida de doble hoja DMS 100 acoplado a un Dispermat CN 20 (VMA Getzmann GmbH). El impulsor se hizo girar lentamente y se añadieron 500 g de perlas de vidrio (ø2,85-3,3 mm, VMA Getzmann GmbH). La mezcla finalmente se dispersó durante 5 minutos a 5000 rpm. Este proceso proporcionó 1 kg de concentrado de tinta (parte A) que contenía un 20 % de pigmento luminiscente.

35 Se añadieron 500 g de concentrado de tinta (parte A) con agitación suave a una mezcla (parte B) de 250 g de etanol al 95 % (disolvente 3) y 250 g de Dowanol DPM (disolvente 4). Esto produjo 1 kg de la tinta a base de disolvente de baja viscosidad del Ejemplo 4, que contenía 10 % de pigmento luminiscente. La viscosidad de la tinta final fue de 14,8 mPas a 1000 s<sup>-1</sup> y su tensión superficial fue de 24 mN/m.

40 La tinta a base de disolvente de baja viscosidad obtenida de esta manera que contenía un pigmento luminiscente se imprimió utilizando una impresión por flexión sobre un sustrato M-cote 120 de laminado de papel Gascogne para formar un patrón de forma rectangular de dimensiones 28 cm x 13 cm.

La muestra impresa se iluminó con una lámpara UV (Fovea UV-512) a 365 nm para generar una fuerte emisión verde. En

la Tabla 4c se indican las propiedades de color del parche impreso tras la iluminación.

**Tabla 4c** (propiedades de color de la tinta IJ del Ejemplo 4 iluminada a 365nm) – Resultados

	L*	c*	h*
sin iluminación	0	0	0
con iluminación	85	83	147

5 A pesar de la alta densidad (4100kg/m<sup>3</sup>), la alta concentración (10 %) y el gran tamaño de partícula (D50 = 0,6 µm, D90 = 1,1 µm) del pigmento luminiscente, la tinta pudo imprimirse durante varias horas sin que se obstruyan los inyectores o hubiese sedimentación que produjera el depósito de cantidades reducidas de pigmento luminiscente sobre el sustrato.

10 Si bien se han descrito e ilustrado realizaciones de la invención, tales realizaciones deben considerarse únicamente ilustrativas de la invención. La invención puede incluir variantes que no se describan o ilustren en detalle en el presente documento. Por lo tanto, las realizaciones descritas e ilustradas en este documento no deben considerarse como limitantes de la invención conforme a la interpretación de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para imprimir una característica de seguridad en un medio que comprende la impresión por chorro de tinta de una tinta que incluye uno o más pigmentos,

5

donde al menos un pigmento satisface la fórmula

$$1\ 000\ 000 > \frac{\pi \Delta\rho g d^4}{12 K_B T} > 10$$

mientras que

10

$\Delta\rho$  es una diferencia de densidad entre el pigmento y el vehículo de tinta

$g$  es una constante de aceleración terrestre

$d$  es un diámetro de partícula de pigmento  $D_{90}$ ;

$k_B$  es una constante de Boltzmann y

15

$T$  es una temperatura;

donde el diámetro de partícula de pigmento  $D_{90}$  es de alrededor de  $1\ \mu\text{m}$  a alrededor de  $50\ \mu\text{m}$ ;

donde la tinta tiene una viscosidad de menos de  $30\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  a  $1000\text{s}^{-1}$  y  $25\ ^\circ\text{C}$ ;

20

mientras que la impresión por chorro de tinta de la tinta se realiza mediante una estructura de cabezal de impresión por chorro de tinta de tensión flexible y

se realiza la impresión para proporcionar una o más características de seguridad en el medio.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1,

mientras que el al menos un pigmento comprende un pigmento de seguridad.

25

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2,

mientras que los elementos de seguridad comprenden un código QR, un código de barras, insignias alfanuméricas, elementos visibles, elementos semi visibles y/o una zona barnizada.

30

4. El método de acuerdo con la reivindicación 2 o 3,

mientras que los pigmentos de seguridad se seleccionan del grupo que consiste en pigmentos magnéticos, pigmentos absorbentes de IR, pigmentos ópticamente variables, pigmentos luminiscentes, pigmentos conductores y combinaciones de los mismos.

35

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, mientras que el medio se selecciona del grupo que consiste en papeles u otros materiales fibrosos, materiales que contienen papel, vidrios, metales, cerámicas, polímeros, polímeros metalizados, materiales compuestos y mezclas o combinaciones de los mismos.

40

6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, mientras que el medio comprende una capa receptora de tinta.

7. El sistema de impresión para imprimir un elemento de seguridad de acuerdo con un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:

45

una estructura de cabezal de impresión de chorro de tinta flexionable para imprimir una tinta;

una tinta que incluye uno o más pigmentos, donde al menos un pigmento satisface la fórmula

$$1\ 000\ 000 > \frac{\pi \Delta\rho g d^4}{12 K_B T} > 10$$

mientras que

50

$\Delta\rho$  es una diferencia de densidad entre el pigmento y el vehículo de tinta

$g$  es una constante de aceleración terrestre

$d$  es un diámetro de partícula de pigmento  $D_{90}$ ;

$k_B$  es una constante de Boltzmann y

55

$T$  es una temperatura;

donde el diámetro de partícula de pigmento  $D_{90}$  es de alrededor de  $1\ \mu\text{m}$  a alrededor de  $50\ \mu\text{m}$ ;

donde la tinta tiene una viscosidad de menos de  $30\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  a  $1000\text{s}^{-1}$  y  $25\ ^\circ\text{C}$ ;

60

8. El sistema de impresión de acuerdo con la reivindicación 7, mientras que el dispositivo de seguridad comprende un código QR, un código de barras, una insignia alfanumérica y/o una zona barnizada.

9. El sistema de impresión de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, mientras que al menos un pigmento comprende un

pigmento de seguridad.

- 5 10. El sistema de impresión de acuerdo con la reivindicación 9, mientras que los pigmentos de seguridad se seleccionan del grupo que consiste en pigmentos magnéticos, pigmentos absorbentes de IR, pigmentos ópticamente variables, pigmentos luminiscentes, pigmentos conductores y combinaciones de los mismos.