

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 881**

51 Int. Cl.:
B41M 5/52 (2006.01)
B41M 3/14 (2006.01)
B41M 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06763317 .2**
96 Fecha de presentación: **29.05.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1901924**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2008**

54 Título: **Marca de autenticación por inyección de tinta para un producto o embalajes de producto**

30 Prioridad:
02.06.2005 EP 05104785
27.06.2005 US 694229 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.05.2012

73 Titular/es:
AGFA GRAPHICS NV
SEPTESTAAT 27
2640 MORTSEL, BE

72 Inventor/es:
DAEMS, Eddie;
LEENDERS, Luc y
STRIJCKERS, Hans

74 Agente/Representante:
Temño Ceniceros, Ignacio

ES 2 379 881 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

5 Marca de autenticación por inyección de tinta para un producto o embalajes de producto.

CAMPO DE LA INVENCION

10 La presente invención hace referencia a una marca de autenticación que se aplica mediante impresión por inyección de tinta en un producto o en embalajes de productos y que permite, al menos, una determinación parcial sobre si el producto o el embalaje del producto son auténticos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Las marcas de autenticación se utilizan en los embalajes de productos para proteger la identidad de marca. La identidad de marca juega un importante papel en el mercado, ya que proporciona un medio que permite a los clientes identificar productos y confiar en que proceden de una fuente concreta. Además, ofrece a las empresas un medio para atraer y desarrollar fondos de comercio con clientes y fomentar así la fidelización. En consecuencia, las empresas destinan miles de millones de dólares a publicidad y desarrollo de productos para establecer dichas identidades de marca.

20 Las marcas de autenticación también se emplean en documentos de seguridad, como por ejemplo, tarjetas identificativas, permisos de conducir y tarjetas bancarias. Un documento de seguridad suele combinar una serie de características de seguridad. Normalmente, el número de medidas de seguridad aumenta con el riesgo y las consecuencias derivadas de la supuesta utilización de un documento de seguridad falsificado. Con frecuencia, se aplican medidas de seguridad adicionales mediante la introducción de procesos complejos. En el documento **US 20040219287** (UCB), se utilizan partículas etiquetadas con una cadena de ADN para etiquetar artículos con fines de seguridad, identificación y/o autenticación.

30 Con frecuencia, es necesario que la etiqueta del embalaje de un producto o el documento de seguridad contenga información única, es decir, un número de serie de producto o información personal, respectivamente, como por ejemplo el nombre, la dirección y una fotografía tamaño carné. La impresión por inyección de tinta ha demostrado ser una técnica muy adecuada para imprimir información variable e imágenes en un documento de seguridad o en una etiqueta del embalaje de un producto.

35 El documento **US 20020105569** (HP) describe un sistema de impresión por inyección de tinta para crear un documento de seguridad utilizando diferentes tipos de tinta. El documento seguro está basado en una tinta de tipo pigmento impresa sobre un elemento receptor de tinta poroso para formar una capa opaca que puede eliminarse utilizando una abrasión moderada para revelar el mensaje de seguridad impreso anteriormente con una tinta penetrante en tintes sobre el elemento receptor de tinta poroso.

40 En el documento **US 2005042396** (DIGIMARC) también se utilizan tintas pigmentadas para ensamblar tarjetas identificativas.

45 El documento **US 20030194532** (3M) describe la fabricación de placas identificativas seguras utilizando impresión por inyección de tinta en un ensamblaje laminado que retiene la imagen y que comprende: un primer sustrato que comprende una primera superficie y una o más proyecciones que se extiende más allá de la primera superficie, las cuales definen una segunda superficie del primer sustrato, y en segundo sustrato que solapa la segunda superficie del primer sustrato.

50 En el documento **US 6837959** (AGFA) se emplea la impresión por inyección de tinta para fabricar tarjetas identificativas que contienen una marca de agua que se revela mediante la impregnación parcial de una laca curable por UV en una capa receptora de tinta opaca y porosa.

55 El documento **US 2004262909** (GIESECKE & DEVRIENT) describe un método para individualizar documentos de seguridad que comprende las siguientes etapas: proporcionar un documento que tiene una primera imagen impresa de calidad de alta seguridad (1) que comprende áreas claras y oscuras que contrastan entre sí (1a, 1b) y que imprime al menos parte de la primera imagen impresa (1) con una segunda imagen impresa (2) que se caracteriza por el hecho de que el material seleccionado para imprimir la segunda imagen impresa (2) es un material que es repelido por las áreas oscuras (1b) o por las áreas claras (1a) de la primera imagen impresa (1) y que, por consiguiente, se deposita en las otras áreas (1a o 1b), de forma que únicamente permanece en éstas últimas.

60 El documento **EP1398175 A** (AGFA) describe un método para producir un soporte de información, el cual comprende, por orden, las siguientes etapas:

65 (1) proporcionar un ensamblaje de dos capas que comprende (i) una lámina rígida o un soporte de rollo opcionalmente preimpreso con una impresión de seguridad, y (ii) una capa receptora opaca y porosa que comprende

un pigmento y un aglutinante;

(2) imprimir información almacenada digitalmente en dicha capa receptora porosa;

(3) aplicar sobre dicha capa en un motivo predeterminado un barniz curable utilizando un medio de impresión, rociado o eyección;

5 (4) curar el barniz aplicado de forma que las partes de la capa receptora situada bajo dicho motivo predeterminado permanezcan no transparentes;

(5) cubrir completamente el ensamblaje obtenido de la forma explicada anteriormente mediante recubrimiento, impresión, rociado o eyección con una laca curable de forma que dicha laca penetre en todas las áreas de la capa receptora no cubierta por el motivo del barniz y las haga sustancialmente transparentes, y de forma que el motivo no

10 transparente obtenido mediante la aplicación del barniz forme una marca de agua sustancialmente opaca;

(6) someter a este ensamblaje obtenido a una segunda etapa de curado.

Se han realizado numerosos intentos de desarrollar medidas de seguridad protegidas contra la manipulación o que no puedan falsificarse. Sin embargo, la experiencia ha demostrado que tras un periodo de tiempo determinado, los falsificadores llegan a desentrañar la tecnología utilizada por el sector. Por tanto, existe una necesidad constante de desarrollar medidas de seguridad novedosas que sean difíciles de duplicar y que empleen al mismo tiempo procesos sencillos para su aplicación en un producto o en un embalaje de producto.

15

OBJETOS DE LA INVENCION

20 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método sencillo para la aplicación de marcas de autenticación novedosas a un producto o al embalaje de un producto.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un producto o un embalaje de producto que tenga marcas de autenticación que no sean fáciles de duplicar.

25

Otros objetos adicionales de la invención se harán evidentes de la siguiente descripción.

RESUMEN DE LA INVENCION

30 Se ha descubierto que, sorprendentemente, pueden obtenerse marcas de autenticación proyectando y curando un líquido curable sobre una capa receptora de tinta de una primera imagen y, a continuación, imprimiendo una segunda imagen que solapa parcialmente la primera imagen.

Los objetos de la presente invención se han realizado con un método de impresión por inyección de tinta de una marca de autenticación sobre un artículo que comprende las siguientes etapas por orden :

35

a) proporcionar un artículo que comprende una capa receptora de tinta;

b) aplicar un líquido curable sobre una capa receptora de tinta conforme a una primera imagen;

40 c) curar, al menos parcialmente, dicho líquido curable; y

d) proyectar al menos una tinta de inyección sobre dicha capa receptora de tinta conforme a una segunda imagen que solapa parcialmente la primera imagen.

Otras ventajas y realizaciones de la presente invención se harán evidentes en la siguiente descripción.

45

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

DEFINICIONES

50 El término "imagen", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a cualquier forma de representación de información, como imágenes, logotipos, fotografías, códigos de barras y texto. La imagen puede comprender algún tipo de "motivo de seguridad", como por ejemplo pequeños puntos, delgadas líneas o líneas fluorescentes.

55 El término "UV" se utiliza en la descripción de la presente invención como abreviatura de radiación ultravioleta.

El término "radiación ultravioleta", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a la radiación electromagnética en el intervalo de longitud de onda de entre 100 y 400 nanómetros.

60 El término "radiación actínica", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a la radiación electromagnética capaz de iniciar reacciones fotoquímicas.

El término "iniciador Norrish de Tipo I", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un iniciador que se desdobra tras la excitación produciendo el radical iniciador de forma inmediata.

65

El término "iniciador Norrish de Tipo II", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace

referencia a un iniciador que se activa mediante radiación actínica y forma radicales libres por abstracción de hidrógeno o extracción de electrones a partir de un segundo compuesto que se convierte en el verdadero radical libre iniciador.

5 El término "generador de fotoácido", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un iniciador que genera un ácido o hemi-ácido tras la exposición a radiación actínica.

El término "iniciador térmico", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un iniciador que genera radicales iniciadores tras la exposición a calor.

10 El término "grupo funcional", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un átomo o grupo de átomos que, actuando como una unidad, ha remplazado a un átomo de hidrógeno en una molécula de hidrocarburo y cuya presencia imprime propiedades características a esta molécula.

15 El término "monofuncional" hace referencia a un grupo funcional.

El término "difuncional" hace referencia a dos grupos funcionales.

20 El término "polifuncional" hace referencia a más de un grupo funcional.

El término "carga", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a material particulado inorgánico u orgánico añadido a una capa receptora de tinta para modificar sus propiedades, como por ejemplo la porosidad de la capa receptora de tinta, la adhesión a una película de poliéster, la opacidad de una capa receptora de tinta y a las propiedades triboeléctricas.

25 El término "colorante", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a tintes y pigmentos.

30 El término "tinte", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un colorante que tiene una solubilidad de 10 mg/l o superior en el medio en el que se aplica y en las condiciones ambientales correspondientes.

35 El término "pigmento" se define en el documento DIN 55943 como un agente colorante inorgánico u orgánico y cromático o acromático que es prácticamente insoluble en el medio de dispersión y en las condiciones ambientales correspondientes, y que por lo tanto presenta una solubilidad inferior a 10 mg/l.

El término "soluble en agua", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a una solubilidad de 10 mg/l o superior en agua en las condiciones ambientales correspondientes.

40 El término "dispersión", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a una mezcla íntima de al menos dos sustancias, una de las cuales –denominada etapa sólida dispersa o coloide– se encuentra distribuida uniformemente en un estado muy finamente dividido a través de la segunda sustancia, llamada medio de dispersión.

45 El término "dispersante polimérico", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a una sustancia que fomenta la formación y estabilización de la dispersión de una sustancia en el medio de dispersión.

El término "% en peso" se utiliza en la descripción de la presente invención como abreviatura de porcentaje en peso.

50 El término "alquilo" hace referencia a todas las variantes posibles de cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir, de tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo; de cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y tercbutilo; de cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetil-propilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metil-butilo, etc.

55 El término "grupo acilo" hace referencia a los grupos $-(C=O)-$ arilo y $-(C=O)-$ alquilo.

El término "grupo alifático" hace referencia a los grupos hidrocarburos de cadena lineal, de cadena ramificada y alicíclicos saturados.

60 El término "grupo alifático insaturado" hace referencia a los grupos hidrocarburos de cadena lineal, de cadena ramificada y alicíclicos que contienen al menos un doble o triple enlace.

65 El término "grupo aromático", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un ensamblaje de átomos de carbono conjugados cíclicos que se caracterizan por presentar grandes energías de resonancia, por ejemplo de benceno, naftaleno y antraceno.

El término "grupo hidrocarburo alicíclico" hace referencia a un ensamblaje de átomos de carbono conjugados cíclicos

que no forman un grupo aromático, por ejemplo de ciclohexano.

5 El término "sustituido", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia al hecho de que uno o más de los átomos de carbono y/o un átomo de hidrógeno de uno o más átomos de carbono en un grupo alifático, un grupo aromático y un grupo hidrocarburo alicíclico se sustituyen por un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de halógeno, un átomo de silicio, un átomo de azufre, un átomo de fósforo, un átomo de selenio o un átomo de telurio. Dichos sustituyentes incluyen grupos hidroxilo, grupos éter, grupos ácido carboxílico, grupos éster, grupos amida y grupos amina.

10 El término "grupo heteroaromático" hace referencia a un grupo aromático en el que al menos uno de los átomos de carbono conjugados cíclicos se sustituye por un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, un átomo de oxígeno o un átomo de fósforo.

15 El término "grupo heterocíclico" hace referencia a un grupo hidrocarburo alicíclico en el que al menos uno de los átomos de carbono conjugados cíclicos se sustituye por un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de fósforo, un átomo de silicio, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de telurio.

Receptor de tinta

20 El receptor de tinta utilizado en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención comprende un soporte con al menos una capa receptora de tinta. La capa receptora de tinta puede consistir en una única capa o, alternativamente, estar compuesta por dos o más capas. La capa receptora de tinta —o al menos una de las capas receptoras de tinta, en el caso de las capas múltiples— contiene al menos un aglutinante polimérico y un compuesto curable.

25 La capa receptora de tinta —o al menos una de las capas receptoras de tinta, en el caso de las capas múltiples— contiene también, preferiblemente, al menos una carga. La capa receptora de tinta puede ser transparente, pero es preferiblemente translúcida u opaca.

30 La capa receptora de tinta utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede ser una capa coloreada para, por ejemplo, proporcionar un color de fondo específico a una tarjeta identificativa.

35 La capa receptora de tinta, y una capa auxiliar opcional, como por ejemplo una capa dorsal con funciones adhesivas y/o de anti-curvado, puede contener además ingredientes convencionales conocidos, como tensioactivos que sirven como ayudantes de recubrimiento, agentes de reticulación, plastificantes, sustancias catiónicas que actúan como mordiente, fotoestabilizadores, reguladores de pH, agentes antiestáticos, biocidas, lubricantes, agentes blanqueantes y agentes mateantes.

40 En el caso de una etiqueta, la parte posterior del soporte esta preferiblemente dotada de una capa dorsal adhesiva, o se escoge un soporte (por ejemplo un soporte de polietileno) que permita que la etiqueta pueda laminarse térmicamente sobre un sustrato como papel y cartón.

45 La capa receptora de tinta y la(s) capa(s) auxiliar(es) opcional(es) también pueden reticularse en cierta medida para proporcionar rasgos deseados, como características de resistencia al agua y anti-adherencia. La reticulación también resulta útil para proporcionar resistencia a la abrasión y resistencia a la formación de huellas sobre el elemento como resultado de la manipulación.

50 El espesor en seco de la capa receptora de tinta o de las capas receptoras de tinta, en el caso de las capas múltiples, es, preferiblemente, de al menos 5 μm , más preferiblemente de al menos 10 μm , y aún más preferiblemente de al menos 15 μm .

55 Las diferentes capas pueden aplicarse sobre el soporte mediante una técnica de recubrimiento convencional como recubrimiento por inmersión, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por extrusión, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento con tolva deslizante y recubrimiento con cortina.

Soportes

60 Los soportes de los receptores de tinta utilizados en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención pueden ser soportes de tipo papel y soportes de tipo polimérico. Entre los soportes de tipo papel se incluyen el papel ordinario, el papel de alto brillo, el papel recubierto con polietileno y el papel recubierto con polipropileno. Los soportes poliméricos incluyen acetato propionato de celulosa o acetato butirato de celulosa, poliésteres tales como tereftalato de polietileno y naftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, poliamidas, policarbonatos, poliimidas, poliolefinas, poli(vinilacetales), poliéteres y polisulfonamidas. Otros ejemplos de soportes poliméricos útiles de alta calidad para la presente invención incluyen poliésteres blancos opacos y mezclas de extrusión de polietilentereftalato y polipropileno. Se prefieren los soportes de película de poliéster, especialmente los de poli(tereftalato de etileno), por sus excelentes propiedades de estabilidad dimensional. Cuando se utiliza dicho

poliéster como material de soporte, puede utilizarse una capa adhesiva para mejorar el enlace de la capa receptora de tinta con el soporte. Las capas adhesivas útiles para este propósito son bastante comunes en la técnica fotográfica e incluyen, por ejemplo, polímeros de cloruro de vinilideno tales como terpolímeros de cloruro de vinilideno, de acrilonitrilo y de ácido acrílico o terpolímeros de cloruro de vinilideno, de acrilato de metilo y de ácido itacónico.

Las poliolefinas son los soportes preferidos para la laminación térmica sobre un sustrato, que es, preferiblemente, un sustrato recubierto con poliolefina como papel o cartón recubierto con poliolefina.

El soporte de los receptores de tinta utilizados en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención también puede fabricarse a partir de un material inorgánico, como un óxido metálico o un metal (por ejemplo, aluminio o acero).

El soporte de los receptores de tinta utilizados en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención consisten, preferiblemente, en el propio producto o el embalaje de producto sobre el que van a aplicarse las marcas de autenticación.

En una realización, el soporte de los receptores de tinta utilizados en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención es un soporte transparente. Se descubrió que podían crearse marcas de autenticación con tintas de inyección basadas en tintes que mostraban una densidad óptica superior de la imagen principal en las áreas no curadas que en las áreas curadas, es decir, en la imagen de seguridad, al examinarlas por reflexión. Sin embargo, al mirar desde la parte posterior, es decir, a través del soporte transparente, la imagen principal mostraba una densidad óptica inferior a la de la imagen de seguridad. Dichas marcas de autenticación pueden ofrecer ventajas al utilizarse en placas de seguridad y tarjetas identificativas.

Aglutinantes poliméricos

La capa receptora de tinta utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención como aglutinante polimérico contiene, preferiblemente, un alcohol polivinílico (PVA), por ejemplo alcohol polivinílico, un copolímero de alcohol vinílico o un alcohol polivinílico modificado. El alcohol polivinílico es, preferiblemente, un alcohol polivinílico de tipo catiónico como los grados de alcohol polivinílico catiónico de KURARAY, tales como POVAL™ CM318, POVAL™ C506, POVAL™ C118, y GOHSEFIMER™ K210 de NIPPON GOHSEI.

Otros aglutinantes poliméricos adecuados para la capa receptora de tinta utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención incluyen hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxibutilmetilcelulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa sódica, carboximetilhidroxietilcelulosa sódica, etilhidroxietilcelulosa soluble en agua, sulfato de celulosa, acetato polivinílico, acetal polivinílico, polivinilpirrolidona, poliacrilamida, copolímero de ácido acrílico y de acrilamida, poliestireno, copolímeros de estireno, polímeros acrílicos y metacrílicos, copolímeros acrílicos y de estireno, copolímero de etileno acetato de vinilo, copolímero de vinil metil éter y ácido maleico, poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-propano sulfónico, poli(ácido dietilén triamina coadópico, polivinilpiridina, polivinilimidazol, polietilenimina modificada con epicloridrina, polietilenimina etoxilada, óxido de polietileno, poliuretano, resinas de melamina, gelatina, carragenano, dextrano, goma arábiga, caseína, pectina, albumina, almidón, derivados de colágeno, colodión y agar agar.

Cargas

La carga en la capa receptora de tinta utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede ser una partícula polimérica pero es, preferiblemente, una carga inorgánica, que puede ser de tipo neutro, aniónico y catiónico. Entre las cargas útiles se incluyen, por ejemplo, silicio, talco, arcilla, hidrotalcita, caolinita, tierra diatomacea, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de magnesio básico, aluminosilicato, trihidróxido de aluminio, óxido de aluminio (alúmina), óxido de titanio, óxido de cinc, sulfato de bario, sulfato de calcio, sulfuro de cinc, blanco satinado, hidrato de alúmina como boehmita, óxido de circonio u óxidos mezclados.

Entre las partículas poliméricas adecuadas se incluyen partículas de copolímero estireno acrílico y de poliestireno con un diámetro de partícula de 0,5 µm y una cubierta de 0,1 µm.

En una realización, la carga actúa como opacificante que torna no transparente la capa receptora de tinta.

En otra realización, la carga tiene propiedades magnéticas que pueden utilizarse para introducir medidas de seguridad adicionales.

La relación de la carga con el aglutinante polimérico es, preferiblemente, de entre 20/1 y 3/1 para preparar una capa receptora de tinta con una porosidad elevada, la cual se denomina una capa receptora de tinta microporosa o macroporosa.

Líquido curable

5 El líquido curable que se utiliza en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede aplicarse mediante cualquier técnica de impresión por impacto, como por ejemplo impresión por transferencia, impresión flexográfica, huecograbado e impresión serigráfica, pero se aplica preferiblemente mediante técnicas de impresión sin impacto, como por ejemplo eyección o rociado sobre la capa receptora de tinta. Preferiblemente, el líquido curable se proyecta sobre la capa receptora de tinta mediante impresión por inyección de tinta.

10 El líquido curable se proyecta sobre la capa receptora de tinta de una primera imagen, la cual se denomina "imagen de seguridad". A continuación, la capa receptora de tinta y el líquido curable se curan, al menos parcialmente, mediante exposición a radiación actínica, curado térmico o curado por haz de electrones. Tras el curado, se proyecta al menos una tinta de inyección sobre la capa receptora de tinta de una segunda imagen, la cual se denomina "imagen principal". Cuando la imagen principal solapa parcialmente la imagen de seguridad se crea una marca de autenticación.

15 En una realización preferida, se proyectan tras el curado al menos dos tintas de inyección sobre la capa receptora de tinta y, más preferiblemente, se proyectan tres tintas de color para formar la "imagen principal". Las tres tintas de color son parte de un conjunto de tintas de inyección que comprende tintas cian, magenta y amarilla. El conjunto de tintas de inyección es, preferiblemente, un conjunto de tintas de inyección basado en un tinte acuoso o en pigmentos.

20 En una realización preferida, el curado al menos parcial se realiza mediante un curado general, es decir, se cura la imagen de seguridad completa. En otra realización preferida, el curado general incluye un curado íntegro en lugar de un curado parcial de todos los compuestos curables.

25 El líquido curable que se utiliza en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención contiene un compuesto curable. Puede utilizarse cualquier monómero u oligómero como compuesto curable. No obstante, en el líquido curable se emplea, preferiblemente, una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad, y puede utilizarse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros mono-, di-, o trifuncionales y de una funcionalidad superior.

30 El líquido curable que se utiliza en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención contiene además, y preferiblemente, un iniciador. Si el líquido curable consiste en un compuesto curable o en una mezcla de compuestos curables, hay preferiblemente un iniciador en la capa receptora de tinta.

35 El líquido curable puede contener un inhibidor de polimerización para limitar la polimerización por calor o radiación actínica durante el almacenamiento.

40 El líquido curable contiene además, preferiblemente, al menos un tensioactivo.

El líquido curable puede contener además al menos un disolvente.

45 El líquido curable puede contener además al menos un biocida.

50 El líquido curable puede ser una tinta de inyección curable que contenga un colorante o un pigmento blanco como óxido de titanio, aunque preferiblemente el líquido curable es un líquido transparente. En lugar de una única tinta de inyección curable, pueden utilizarse conjuntos de tintas de inyección curable que comprendan tres o más tintas de inyección curables para obtener una imagen de seguridad formada por diferentes colores. Los conjuntos de tintas de inyección curable preferidos contienen tinta de inyección curable cian, magenta y amarilla. Puede añadirse una tinta de inyección curable negra u otras tintas de inyección curables de color (rojo, verde, azul, etc.). El conjunto de tintas de inyección curable también puede ser un conjunto de tintas de inyección multidensidad que comprenda al menos una combinación de tintas de inyección curables con aproximadamente el mismo matiz pero con una saturación y una luminosidad diferentes.

55 La tinta de inyección curable puede contener además al menos un dispersante polimérico con el fin de obtener una dispersión estable de un pigmento en la tinta de inyección.

Compuestos curables

60 Puede utilizarse cualquier monómero u oligómero como compuesto curable en el líquido curable utilizado en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención. Sin embargo, si la capa receptora de tinta es hidrófila, se utiliza, preferiblemente, un monómero soluble en agua o dispersable en agua.

65 También puede emplearse una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad, y puede utilizarse una mezcla que

incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros mono-, di-, o trifuncionales y de una funcionalidad superior.

5 El/Los compuesto(s) curable(s) utilizado(s) en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención pueden ser cualquier monómero y/u oligómero de los que se encuentran en el *Polymer Handbook*, Vol. 1 + 2, 4ª edición, editado por J. BRANDRUP et al. Wiley-Interscience, 1999.

10 Algunos ejemplos adecuados de monómeros son: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico (o sus sales), anhídrido maleico; alquil(met)acrilatos (lineales, ramificados y cicloalquílicos) tales como metil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, terc-butil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato y 2-etilhexil(met)acrilato; aril(met)acrilatos tales como bencil(met)acrilato y fenil(met)acrilato; hidroxialquil(met)acrilatos tales como hidroxietil(met)acrilato e hidroxipropil(met)acrilato; (met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (por ejemplo, oxirano, amino, fluoro, óxido de polietileno, substituidos con fosfato) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol y fosfato de (met)acrilato de tripropilenglicol; derivados alílicos tales como alil glicidil éter; estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno y 4-acetoxiestireno; (met)acrilonitrilo; (met)acrilamidas (incluidas N-mono- y N,N-disustituidas) tales como N-bencil(met)acrilamida; maleimidias tales como N-fenilmaleimida, N-bencilmaleimida y N-etilmaleimida; derivados vinílicos tales como vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno y haluros de vinilo; éteres vinílicos tales como vinil metil éter; y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos tales como acetato de vinilo y butirato de vinilo.

20 Iniciadores

25 El líquido curable utilizado en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención contiene además, y preferiblemente, un iniciador. El iniciador normalmente inicia la reacción de polimerización. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activarse que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero. El fotoiniciador adecuado para su uso en el líquido curable puede ser un iniciador Norrish de tipo I, un iniciador Norrish de tipo II o un generador fotoácido.

30 El/Los iniciador(es) térmico(s) adecuado(s) para utilizarse en el líquido curable incluyen peroxibenzoato de terc-amilo, 4,4-azobis(4-ácido cianoalélico), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), peróxido de benzoilo, 2,2-bis (terc-butilperoxi)-butano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-ciclohexano, 2,5-bis (terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino, bis(1-(terc-butilperoxi)-1-metiletil)-benceno, 1,1-bis (terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de terc-butilo, peracetato de terc-butilo, peróxido de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, isopropil carbonato de terc-butilperoxi, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dicumilo, peróxido de lauroilo, peróxido de 2,4-pentanodiona, ácido peracético y persulfato potásico.

40 El fotoiniciador absorbe luz y es responsable de la producción de radicales libres o cationes. Los radicales libres o los cationes son especies de alta energía que inducen la polimerización de monómeros, oligómeros y polímeros y con monómeros y oligómeros polifuncionales, por lo que también inducen la reticulación.

45 La irradiación con radiación actínica puede realizarse en dos etapas modificando la longitud de onda o la intensidad. En tales casos, es preferible utilizar dos tipos de fotoiniciador juntos.

También puede utilizarse una combinación de diferentes tipos de iniciador, como por ejemplo un fotoiniciador y un iniciador térmico.

50 Se selecciona un iniciador Norrish de tipo I preferido de entre el grupo consistente en benzoinéteres, bencil cetales, α,α -dialcoxiacetofenonas, α -hidroxialquilfenonas, α -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, α -haloacetonas, α -halosulfonas y α -halofenilgioxalatos.

55 Se selecciona un iniciador Norrish de tipo II preferido de entre el grupo consistente en benzofenonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas. Se selecciona un co-iniciador preferido de entre el grupo consistente en una amina alifática, una amina aromática y un tiol. Las aminas terciarias, los tioles heterocíclicos y el ácido 4-dialquilamino-benzoico se prefieren particularmente como co-iniciador.

60 En CRIVELLO, J.V., et al. VOLUME III: *Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerization*. 2ª edición. Editado por BRADLEY, G.. Londres. Reino Unido: John Wiley and Sons Ltd, 1998. págs. 287-294, se describen fotoiniciadores adecuados.

65 Entre los ejemplos específicos de fotoiniciadores pueden incluirse, sin limitación, los siguientes compuestos o combinaciones de los mismos: benzofenona y benzofenonas sustituidas, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, tioxantonas tales como isopropiltioxantona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-(4-morfolinofenil)butan-1-ona, bencil dimetilcetal, bis (2,6-dimetilbenzoil)-2,4, óxido de 4-trimetilpentilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, 2-metil-1-[4-(metiltio)-fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona o

5,7-diyodo-3-butoxi-6-fluorona, fluoruro de difenilyodonio y hexafluorofosfato de trifenilsulfonio.

Entre los fotoiniciadores adecuados disponibles en el mercado se incluyen Irgacure™ 184, Irgacure™ 500, Irgacure™ 907, Irgacure™ 369, Irgacure™ 1700, Irgacure™ 651, Irgacure™ 819, Irgacure™ 1000, Irgacure™ 1300, Irgacure™ 1870, Darocur™ 1173, Darocur™ 2959, Darocur™ 4265 y Darocur™ ITX, disponibles a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS; Lucerin TPO, disponible a través de BASF AG; Esacure™ KT046, Esacure™ KIP150, Esacure™ KT37 y Esacure™ EDB, disponibles a través de LAMBERTI; y H-Nu™ 470 y H-Nu™ 470X, disponibles a través de SPECTRA GROUP Ltd.

Los fotoiniciadores catiónicos adecuados incluyen compuestos que forman ácidos apróticos o ácidos Brønsted tras una exposición a luz ultravioleta y/o visible suficiente para iniciar la polimerización. El fotoiniciador utilizado puede ser un único compuesto, una mezcla de dos o más compuestos activos o una combinación de dos o más compuestos diferentes, es decir, de co-iniciadores. Ejemplos no limitativos de fotoiniciadores catiónicos adecuados son sales de arildiazonio, sales de diaryliodonio, sales de triarilsulfonio, sales de triarilselenonio y similares.

El líquido curable puede contener un sistema fotoiniciador que contenga uno o más fotoiniciadores y uno o más tintes sensibilizadores que absorban luz y transfieran energía al fotoiniciador o fotoiniciadores. Los tintes sensibilizadores adecuados incluyen xanteno fotorreducible, fluoreno, benzoxanteno, benzotioxanteno, tiazina, oxazina, coumarina, pironina, porfirina, acridina, azo, diazo, cianina, merocianina, diarilmetilo, triarilmetilo, antraquinona, fenilendiamina, bencimidazol, fluorocromo, quinolina, tetrazol, naftol, bencidina, rodamina, índigo y/o tintes de indantreno. También son adecuados los abrillantadores ópticos. La cantidad del tinte sensibilizador es, en general, de entre el 0,01 y el 15% en peso, preferiblemente de entre el 0,05 y el 5% en peso, con respecto, en cada caso, al peso total del líquido curable.

Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, el líquido curable puede contener, además, co-iniciadores. Se conoce, por ejemplo, la combinación de titanocenos y triclorometil-s-triazinas, de titanocenos y éteres de cetoxima, y de acridinas y triclorometil-s-triazinas. Puede conseguirse un aumento adicional de la sensibilidad añadiendo dibenzalacetona o derivados de aminoácidos. La cantidad de co-iniciador o co-iniciadores es, en general, de entre el 0,01 y el 20% en peso, preferiblemente de entre el 0,05 y el 10% en peso, con respecto, en cada caso, al peso total del líquido curable.

Una cantidad preferida de iniciador es de entre el 0,3 y el 50% en peso con respecto al peso total del líquido curable, y más preferiblemente de entre el 1 y el 15% en peso con respecto al peso total del líquido curable.

La irradiación con radiación actínica puede realizarse en dos etapas modificando la longitud de onda o la intensidad. En tales casos, es preferible utilizar dos tipos de fotoiniciador juntos.

Inhibidores

Los inhibidores de polimerización adecuados incluyen antioxidantes de tipo fenol, fotoestabilizadores de amina con impedimentos estéricos, antioxidantes de tipo fósforo y monometil éter de hidroquinona utilizado comúnmente en monómeros de (met)acrilato. También pueden utilizarse hidroquinona, t-butilcatecol y pirogalol. De estos, se prefiere particularmente un compuesto fenólico que posee un doble enlace en moléculas derivadas de ácido acrílico por su efecto limitador de la polimerización incluso al ser calentado en un entorno cerrado sin oxígeno. Los inhibidores adecuados son, por ejemplo, Sumilizer™ GA-80, Sumilizer™ GM y Sumilizer™ GS, fabricados por Sumitomo Chemical Co.; Ltd, Ciba Irgastab™ UV10, de CIBA Specialty Products; y Genorad™ 16, disponible a través de RAHN.

Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización reducirá la sensibilidad al curado, es preferible que se determine la cantidad capaz de evitar la polimerización antes del mezclado. La cantidad de un inhibidor de polimerización se encuentra, generalmente, entre 200 y 20.000 ppm con respecto al peso total del líquido curable.

Tensioactivos

El líquido curable utilizado en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede contener al menos un tensioactivo. El/los tensioactivo(s) puede(n) ser aniónico(s), catiónico(s), no iónico(s) o zwitteriónico(s) y suele(n) añadirse en una cantidad total inferior al 20% en peso en relación con el peso total del líquido curable y, particularmente, en una cantidad total inferior al 10% en peso en relación con el peso total del líquido curable.

Puede utilizarse un compuesto fluorado o un compuesto de silicona como tensioactivo. Sin embargo, un posible inconveniente es el derrame tras la formación de imagen, que se debe a que el tensioactivo no reticula. Por consiguiente, es preferible utilizar un monómero copolimerizable que tenga efectos tensioactivos, como por ejemplo acrilatos modificados con silicona, metacrilatos modificados con silicona, acrilatos fluorados y metacrilatos fluorados.

Medio de dispersión

El líquido curable contiene monómeros y/u oligómeros como medio de dispersión, pero puede consistir además en agua y/o disolventes orgánicos tales como alcoholes, disolventes fluorados y disolventes apróticos dipolares.

Sin embargo, el líquido curable no contiene, preferiblemente, un componente evaporable, aunque en ocasiones puede resultar ventajoso incorporar una cantidad extremadamente pequeña de un disolvente orgánico en estas tintas para mejorar la penetración del líquido curable en la capa receptora de tinta o para mejorar la adhesión a la superficie de la capa receptora de tinta tras el curado por UV. En este caso, la cantidad de disolvente añadida puede encontrarse en cualquier rango que no ocasione problemas de resistencia al disolvente y a compuestos orgánicos volátiles (COV), y es, preferiblemente, de entre el 0,1 y el 5,0% en peso, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 3,0% en peso, con respecto al peso total del líquido curable.

Entre los disolventes orgánicos adecuados se incluyen alcohol, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos mayores, carbitoles, celosolves o ésteres de ácidos grasos mayores. Entre los alcoholes adecuados se incluyen, metanol, etanol, propanol y 1-butanol, 1-pentanol, 2-butanol y t-butanol. Los hidrocarburos aromáticos adecuados incluyen tolueno y xileno. Entre las cetonas adecuadas se incluyen metil etil cetona, metil isobutil cetona, 2,4-pentanediona y hexafluoroacetona. También pueden utilizarse glicoles, glicoléteres, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilacetamida y N, N-dimetilformamida.

Biocidas

Los biocidas adecuados para el líquido curable utilizado en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención incluyen deshidroacetato de sodio, 2-fenoxietanol, benzoato de sodio, piridinio-1-óxido de sodio, p-hidroxibenzoato de etilo y 1,2-benzisotiazolin-3-ona y sus sales. Un biocida preferido para el líquido curable es Proxel™ GXL, disponible a través de ZENECA COLOURS.

Se añade, preferiblemente, un biocida en una cantidad de entre el 0,001 y el 3% en peso, más preferiblemente de entre el 0,01 y el 1,00% en peso con respecto, en cada caso, al peso total del líquido curable.

Colorantes

El líquido curable utilizado en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede ser una tinta de inyección curable que contenga al menos un colorante. Los colorantes utilizados en la tinta de inyección curable pueden ser tintes, pigmentos o una combinación de los mismos. Pueden emplearse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos.

El pigmento utilizado en la tinta de inyección curable puede ser de color blanco, negro, cian, magenta, amarillo, rojo, naranja, violeta, azul, verde, marrón, mezclas de los mismos y similares.

Este pigmento puede elegirse de entre los descritos por HERBST, W, et al. *Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications*. 2ª edición, vch, 1997.

Son pigmentos particularmente preferidos los Pigment Yellow C.I. 1, 3, 10, 12, 13, 14, 17, 55, 65, 73, 74, 75, 83, 93, 109, 120, 128, 138, 139, 150, 151, 154, 155, 180 y 185.

Son pigmentos particularmente preferidos los Pigment Red C.I. 17, 22, 23, 41, 48:1, 48:2, 49:1, 49:2, 52:1, 57:1, 81:1, 81:3, 88, 112, 122, 144, 146, 149, 169, 170, 175, 176, 184, 185, 188, 202, 206, 207, 210, 221, 248, 251 y 264.

Son pigmentos particularmente preferidos los Pigment Violet C.I. 1, 2, 19, 23, 32, 37 y 39.

Son pigmentos particularmente preferidos los Pigment Blue C.I. 115:1, 15:2, 15:3, 15:4, 16, 56 y 61 y los pigmentos de ftalocianina de aluminio (puenteados).

Son pigmentos particularmente preferidos los Pigment Orange C.I. 5, 13, 16, 34, 67, 71 y 73.

Son pigmentos particularmente preferidos los Pigment Green C.I. 7 y 36.

Son pigmentos particularmente preferidos los Pigment Brown C.I. 6 y 7.

Es un pigmento particularmente preferido el Pigment White C.I. 6.

Son pigmentos particularmente preferidos los Pigment Metal C.I. 1, 2 y 3.

Los materiales de pigmento adecuados para una tinta de inyección curable negra incluyen negros de carbón tales como Regal™ 400R, Mogul™ L, Eiftext™ 320 de CABOT Co.; Carbon Black FW18, Special Black 250, Special Black

350, Special Black 550, Printex™ 25, Printex™ 35, Printex™ 55 y Printex™ 150T de DEGUSSA Co.; y los Pigment Black C.I. 7 y 11.

5 Las partículas de pigmento en la tinta de inyección curable deben ser lo suficientemente pequeñas como para permitir que la tinta fluya libremente a través del dispositivo de impresión por inyección de tinta, especialmente a través de las boquillas de eyección. También es deseable utilizar partículas pequeñas para maximizar la fuerza de color.

10 El tamaño medio de partícula de pigmento en una tinta de inyección pigmentada debe ser de entre 0,005 y 15 µm. El tamaño medio de partícula de pigmento es, preferiblemente, de entre 0,005 y 1 µm, más preferiblemente de entre 0,005 y 1 µm, particularmente preferible de entre 0,005 y 0,3 µm, y aún más preferiblemente de entre 0,040 y 0,150 µm. Pueden utilizarse tamaños mayores de partícula de pigmento siempre y cuando alcancen los objetivos de la presente invención.

15 Los tintes utilizados en la tinta de inyección curable pueden ser de color negro, cian, magenta, amarillo, rojo, naranja, violeta, azul, verde, marrón o mezclas de los mismos y pueden seleccionarse de entre cualquiera de los tintes que se enumeran a continuación para la tinta de inyección.

20 En una realización, el colorante es un colorante fluorescente utilizado para introducir medidas de seguridad adicionales. Ejemplos adecuados de un colorante fluorescente incluyen grados de Tinopal™, como Tinopal™ SFD; grados de Uvitex™, como Uvitex™ NFW y Uvitex™ OB, todos disponibles a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS; grados de Leukophor™ de CLARIANT; y grados de Blancophor™, como Blancophor™ REU y Blancophor™ BSU de BAYER.

25 El colorante se utiliza en la tinta de inyección curable en una cantidad de entre el 0,1 y el 20% en peso, preferiblemente de entre el 1 y el 10% en peso, con respecto al peso total de la tinta de inyección curable.

Dispersantes poliméricos

30 La tinta de inyección curable utilizada como líquido curable en la presente invención puede contener además un dispersante polimérico con el fin de obtener una dispersión estable del pigmento o los pigmentos en la tinta de inyección.

35 Aunque los dispersantes poliméricos que pueden utilizarse en esta invención no están limitados de manera específica, se prefieren las siguientes resinas: resinas derivadas del petróleo (por ejemplo, de tipo estireno, de tipo acrílico, de tipo poliéster, de tipo poliuretano, de tipo fenol, de tipo butiral, de tipo celulosa y de rosina); y resinas termoplásticas (por ejemplo, de cloruro de vinilo y de tipo vinilacetato). Entre los ejemplos concretos de estas resinas se incluyen copolímeros de acrilato, copolímeros de acrilato de estireno, alcohol polivinílico acetalizado y parcialmente saponificado y copolímeros de acetato de vinilo. Las resinas comerciales se distribuyen bajo los nombres comerciales Solsperse™ 32000 y Solsperse™ 39000, disponibles a través de AVECIA; EFKA™ 4046, disponible a través de EFKA CHEMICALS BV; y Disperbyk™ 168, disponible a través de BYK CHEMIE GMBH.

40 Se utiliza preferiblemente un dispersante polimérico, pero en ocasiones también son adecuados los dispersantes no poliméricos. En MC CUTCHEON, *Functional Materials, North American Edition*, Glen Rock, N.J.: Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, págs. 110-129, se describe una lista detallada de dispersantes no poliméricos y algunos dispersantes poliméricos.

45 Normalmente, los dispersantes se utilizan en una cantidad de entre el 2,5 y el 200%, más preferiblemente de entre el 50 y el 150% en peso con respecto al pigmento.

Medios de curado

50 La capa receptora de tinta y el líquido curable pueden curarse mediante exposición a radiación actínica, mediante curado térmico y/o mediante curado por haz de electrones. Un medio de curado por radiación preferido es la radiación ultravioleta. El curado se realiza, preferiblemente, a través de una exposición general a radiación actínica, un curado térmico general o un curado general por haz de electrones.

60 Cuando el líquido curable que contiene el compuesto curable se proyecta sobre la capa receptora de tinta de una imagen de seguridad, el medio de curado puede situarse junto al cabezal de impresión de la impresora de inyección de tinta de forma que se desplace con él y la imagen de seguridad impresa sobre la capa receptora de tinta se exponga a la radiación de curado justo después de haber sido impresa sobre el elemento receptor de tinta. En estas configuraciones puede resultar complicado disponer una fuente de radiación lo suficientemente pequeña que esté conectada al cabezal de impresión y sea capaz de desplazarse con él. Por tanto, puede utilizarse una fuente de radiación fija, es decir, una fuente de radiación UV de curado conectada a la fuente de radiación a través de un medio conductivo de radiación flexible, como un haz de cable de fibra óptica o un tubo flexible con reflexión interna.

Otra alternativa es suministrar la radiación actínica desde una fuente fija hasta el cabezal de radiación mediante una configuración de espejos que incluya un espejo en el cabezal de radiación.

5 La fuente de radiación que no se desplaza con el cabezal de impresión puede actuar también como una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente por toda la superficie receptora de tinta que va a curarse y puede situarse junto al recorrido transversal del cabezal de impresión. De esta manera, las filas de imágenes sucesivas formadas por el cabezal de impresión pasan, por etapas o de manera continua, por debajo de la fuente de radiación.

10 Siempre y cuando parte de la luz emitida pueda ser absorbida por el fotoiniciador o por el (sistema) fotoiniciador, puede utilizarse cualquier fuente de luz ultravioleta como fuente de radiación, como por ejemplo una lámpara de mercurio de alta o baja presión, un tubo de cátodo frío, una luz negra, un LED ultravioleta, un láser ultravioleta y un flash. De las anteriores, la fuente preferida es aquella que presenta una contribución UV con una longitud de onda relativamente larga y cuya longitud de onda dominante es de entre 300 y 400 nm. En particular, se prefiere una
15 fuente de luz UV-A por su dispersión de luz reducida, la cual aumenta la eficiencia del curado interior. La radiación UV suele clasificarse como UV-A, UV-B, y UV-C en virtud de los siguientes parámetros:

- UV-A: de 400 nm a 320 nm
- UV-B: de 320 nm a 290 nm
- UV-C: de 290 nm a 100 nm.

20 Asimismo, es posible curar la imagen de seguridad utilizando dos fuentes de luz con longitudes de onda o iluminancias diferentes. Por ejemplo, puede seleccionarse una primera fuente UV rica en UV-C que se encuentre, particularmente, en el rango de 240 nm a 200 nm. La segunda fuente UV puede ser rica en UV-A, como por ejemplo
25 una lámpara dopada con galio o una lámpara distinta cuya luz sea rica en UV-A y UV-B. La utilización de dos fuentes UV puede resultar ventajosa al ofrecer, por ejemplo, una alta velocidad de curado.

30 Para facilitar el curado, las impresoras de inyección de tinta suelen incluir una o más unidades de reducción de oxígeno. Las unidades de reducción de oxígeno colocan una capa de nitrógeno u otro gas relativamente inerte (por ejemplo, CO²) con una posición ajustable y una concentración de gas inerte variable para reducir la concentración de oxígeno en el entorno de curado. Los niveles de oxígeno residual suelen mantenerse en niveles bajos de hasta 200 ppm, aunque generalmente permanecen en un rango de entre 200 ppm y 1200 ppm.

35 El curado térmico puede realizarse a modo de imagen mediante la utilización de un cabezal térmico, un lápiz térmico, un estampado en caliente, un haz de láser, etc. Si se utiliza un haz de láser, se emplea preferiblemente un láser infrarrojo en combinación con un tinte infrarrojo en la capa receptora de tinta.

Tinta de inyección

40 La al menos una tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención contiene al menos un colorante. En lugar de una única tinta de inyección, se utilizan preferiblemente conjuntos de tintas de inyección que comprenden tres o más tintas de inyección para obtener imágenes a todo color. Los conjuntos de tintas de inyección preferidos comprenden tintas de inyección cian, magentas y amarillas. Puede
45 añadirse una tinta de inyección negra u otras tintas de inyección de color (rojo, verde, azul, etc.). El conjunto de tintas de inyección también puede ser un conjunto de tintas de inyección multidensidad que comprenda al menos una combinación de tintas de inyección con aproximadamente el mismo matiz pero con una saturación y una luminosidad diferentes.

50 La al menos una tinta de inyección puede contener compuestos curables como los descritos anteriormente para el líquido curable, aunque preferiblemente se encuentra libre de los mismos.

La tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede comprender además al menos un dispersante polimérico.

55 La tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede contener además al menos un espesante para regular la viscosidad en la tinta de inyección.

La tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede incluir además al menos un tensioactivo.

60 Puede añadirse un biocida a la tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención para evitar las proliferaciones microbianas no deseadas que pueden producirse en la tinta de inyección con el paso del tiempo. El biocida puede utilizarse individualmente o en combinación.

65 La tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede contener al menos un humectante para prevenir la obstrucción de la boquilla gracias a su capacidad para disminuir

la velocidad de evaporación de la tinta.

La tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede comprender además al menos un antioxidante para mejorar la estabilidad de almacenamiento de una imagen.

La tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede incluir aditivos tales como agentes tamponantes, agentes antimoldeo, agentes reguladores del pH, agentes de ajuste de la conductividad eléctrica, agentes quelantes, agentes anti-corrosión, fotoestabilizadores, dendrímeros, polímeros y similares. Dichos aditivos pueden incluirse en las tintas de inyección utilizadas en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención en cualquier cantidad eficaz, según se desee.

La tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede contener además polímeros conductores o semiconductores tales como polianilinas; polipirroles; politiofenos tales como poli(etilendioxitiofeno) (PEDOT); poli(fenilenvinilenos) sustituidos o sin sustituir (PPV) tales como PPV y MEH-PPV; polifluorenos tales como PF6, etc.

Colorantes

La tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención contiene al menos un colorante. Los colorantes utilizados en la tinta de inyección pueden ser pigmentos, tintes o una combinación de los mismos. Pueden emplearse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos.

El pigmento utilizado en la tinta de inyección puede ser de color negro, cian, magenta, amarillo, rojo, naranja, violeta, azul, verde, marrón o mezclas de los mismos y puede seleccionarse de entre cualquiera de los pigmentos que se enumeran a continuación para el líquido curable.

Las partículas de pigmento en la tinta de inyección deben ser lo suficientemente pequeñas como para permitir que la tinta fluya libremente a través del dispositivo de impresión por inyección de tinta, especialmente a través de las boquillas de eyección. También es deseable utilizar partículas pequeñas para maximizar la fuerza de color.

El tamaño medio de partícula de pigmento en la tinta de inyección debe ser de entre 0,005 y 15 μm . El tamaño medio de partícula de pigmento es, preferiblemente, de entre 0,005 y 5 μm , más preferiblemente de entre 0,005 y 1 μm , particularmente preferiblemente de entre 0,005 y 0,3 μm , y aún más preferiblemente de entre 0,040 y 0,150 μm . Pueden utilizarse tamaños mayores de partícula de pigmento siempre y cuando alcancen los objetivos de la presente invención.

La cantidad de pigmento utilizada en la tinta de inyección es de entre el 0,1 y el 20% en peso, preferiblemente de entre el 1 y el 10% en peso en relación con el peso total de la tinta de inyección.

Entre los tintes adecuados para la tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención se incluyen tintes directos, tintes ácidos, tintes básicos y tintes reactivos.

Entre los tintes directos adecuados para la tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención se incluyen:

- C.I. Direct Yellow 1, 4, 8, 11, 12, 24, 26, 27, 28, 33, 39, 44, 50, 58, 85, 86, 100, 110, 120, 132, 142 y 144
- C.I. Direct Red 1,2,4, 9, 11,134, 17,20, 23,24,28, 31,33, 37, 39, 44, 47, 48, 51, 62, 63, 75, 79, 80, 81, 83, 89, 90, 94, 95, 99, 220, 224, 227 y 343
- C.I. Direct Blue 1,2, 6, 8, 15, 22, 25, 71, 76, 78, 80, 86, 87, 90, 98, 106, 108, 120, 123, 163, 165, 192, 193, 194, 195, 196, 199, 200, 201, 202, 203, 207, 236 y 237
- C.I. Direct Black 2, 3, 7, 17, 19, 22, 32, 38, 51, 56, 62, 71, 74, 75, 77, 105, 108, 112, 117, 154 y 195

Entre los tintes ácidos adecuados para la tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención se incluyen:

- C.I. Acid Yellow 2, 3, 7, 17, 19, 23, 25, 20, 38, 42, 49, 59, 61, 72 y 99
- C.I. Acid Orange 56 y 64
- C.I. Acid Red 1, 8, 14, 18, 26, 32, 37, 42, 52, 57, 72, 74, 80, 87, 115, 119, 131, 133, 134, 143, 154, 186, 249, 254 y 256
- C.I. Acid Violet 11, 34 y 75
- C.I. Acid Blue 1, 7, 9, 29, 87, 126, 138, 171, 175, 183, 234, 236 y 249
- C.I. Acid Green 9, 12,19, 27 y 41
- C.I. Acid Black 1, 2, 7, 24, 26, 48, 52, 58, 60, 94, 107, 109, 110, 119, 131 y 155

Entre los tintes reactivos adecuados para la tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención se incluyen:

- C.I. Reactive Yellow 1, 2, 3, 14, 15, 17, 37, 42, 76, 95, 168 y 175
- C.I. Reactive Red 2, 6, 11, 21, 22, 23, 24, 33, 45, 111, 112, 114, 180, 218, 226, 228 y 235
- C.I. Reactive Blue 7, 14, 15, 18, 19, 21, 25, 38, 49, 72, 77, 176, 203, 220, 230 y 235
- 5 • C.I. Reactive Orange 5,12,13, 35 y 95
- C.I. Reactive Brown 7, 11, 33, 37 y 46, y C.I. Reactive Green 8 y 19
- C.I. Reactive Violet 2,4, 6, 8, 21, 22 y 25
- C.I. Reactive Black 5, 8, 31 y 39

10 Entre los tintes básicos adecuados para la tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención se incluyen:

- C.I. Basic Yellow 11,14, 21 y 32
- C.I. Basic Red 1, 2, 9,12 y 13
- 15 • C.I. Basic Violet 3, 7 y 14
- C.I. Basic Blue 3, 9, 24 y 25

Los tintes solo pueden manifestar el color ideal en un intervalo apropiado de valor de pH. Por lo tanto, la tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención comprende además, y preferiblemente, un regulador de pH.

En una realización, el colorante es un colorante fluorescente utilizado para introducir medidas de seguridad adicionales. Ejemplos adecuados de un colorante fluorescente incluyen grados de Tinopal™, como Tinopal™ SFD; grados de Uvitex™, como Uvitex™ NFW y Uvitex™ OB, todos disponibles a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS; grados de Leukophor™ de CLARIANT; y grados de Blancophor™, como Blancophor™ REU y Blancophor™ BSU de BAYER.

La cantidad de tinte utilizada en la tinta de inyección es de entre el 0,1 y el 30% en peso, preferiblemente de entre el 1 y el 20% en peso en relación con el peso total de la tinta de inyección.

30 Dispersantes poliméricos

En la preparación de la tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención, el pigmento puede añadirse en forma de una dispersión que comprenda un dispersante polimérico, la cual se denomina también estabilizador de pigmento.

El dispersante polimérico puede ser, por ejemplo, de tipo poliéster, de tipo poliuretano, de tipo polivinilo o de tipo poliacrilato, especialmente en la forma de copolímero o copolímero de bloque con un peso molecular de entre 2.000 y 100.000, y se incorporaría normalmente a entre el 2,5% y el 200% por peso del pigmento.

Ejemplos adecuados son los dispersantes DISPERBYK™, disponibles a través de BYK CHEMIE; los dispersantes JONCRYL™, disponibles a través de JOHNSON POLYMERS; y los dispersantes SOLSPERSE™, disponibles a través de ZENECA. En MC CUTCHEON, *Functional Materials, North American Edition*, Glen Rock, N.J.: Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, págs. 110-129 se incluye una lista detallada de dispersantes no poliméricos y algunos dispersantes poliméricos adecuados.

Medio de dispersión

El medio de dispersión utilizado en la tinta de inyección empleada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención es un líquido y puede contener agua y/o disolventes orgánicos tales como alcoholes, disolventes fluorados y disolventes apróticos dipolares. La concentración del medio de dispersión se encuentra preferiblemente en un intervalo de entre el 10 y el 80% en peso, particularmente preferiblemente en un intervalo de entre el 20 y el 50% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección. El medio de dispersión es preferiblemente agua.

Los disolventes orgánicos preferidos incluyen alcoholes, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos mayores, carbitoles, celosolves o ésteres de ácidos grasos mayores. Entre los alcoholes adecuados se incluyen, metanol, etanol, propanol y 1-butanol, 1-pentanol, 2-butanol y t-butanol. Los hidrocarburos aromáticos adecuados incluyen tolueno y xileno. Entre las cetonas adecuadas se incluyen metil etil cetona, metil isobutil cetona, 2,4-pentanediona y hexafluoroacetona. También pueden utilizarse glicoles, glicoléteres, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilacetamida y N, N-dimetilformamida.

Espesantes

Entre los espesantes adecuados para utilizarse en la tinta de inyección empleada en el método de impresión por inyección de la presente invención se incluyen urea o derivados de urea, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, quitina derivada, almidón derivado, carragenano, y pululano; ADN, proteínas, poli(ácido estirenosulfónico), poli(anhídrido estiren-comaleico), poli(anhídrido alquil vinil éter-comaleico), poli(acrilamida, poliacrilamida parcialmente hidrolizada, poli(ácido acrílico), poli(alcohol vinílico), poli(acetato vinílico parcialmente hidrolizado), poli(acrilato hidroxietílico), poli(metil vinil éter), polivinilpirrolidona, poli(2-vinilpiridina), poli(4-vinilpiridina) y poli(cloruro dialildimetilamonio).

Se añade, preferiblemente, una cantidad de espesante de entre el 0,01 y el 20% en peso, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 10% en peso en relación con la tinta de inyección.

La viscosidad de la tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención es, preferiblemente, inferior a 50 mPa.s, más preferiblemente inferior a 30 mPa.s, y aún más preferiblemente inferior a 10 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹ y a una temperatura de entre 20 y 110 °C.

Tensioactivos

La tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede contener al menos un tensioactivo. El/los tensioactivo(s) puede(n) ser aniónico(s), catiónico(s), no iónico(s) o zwitteriónico(s) y suele(n) añadirse en una cantidad total inferior al 20% en peso en relación con el peso total de la tinta de inyección y, particularmente, en una cantidad total inferior al 10% en peso en relación con el peso total de la tinta de inyección.

Los tensioactivos adecuados para la tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención incluyen sales de ácidos grasos, sales de ésteres de un alcohol mayor, sales de sulfonato de alquilbenceno, sales de ésteres de sulfosuccinato y sales de ésteres de fosfato de un alcohol mayor (por ejemplo, dodecibenceno sulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico), aductos de óxido de etileno de un alcohol mayor, aductos de óxido de etileno de un alquilfenol, aductos de óxido de etileno de un éster de ácido graso de alcohol polihídrico, aductos de acetilenglicol y de óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, nonifenil éter de polioxitileno y SURFYNOL™ 104, 104H, 440 465 y TG, disponibles a través de AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

Biocidas

Los biocidas adecuados para la tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención incluyen deshidroacetato de sodio, 2-fenoxietanol, benzoato de sodio, piridinetion-1-óxido de sodio, p-hidroxibenzoato de etilo y 1,2-benzisotiazolin-3-ona y sus sales.

Los biocidas preferidos son Bronidox™, disponible a través de HENKEL, y Proxel™ GXL, disponible a través de ZENECA COLOURS.

Se añade, preferiblemente, un biocida en una cantidad de entre el 0,001 y el 3% en peso, más preferiblemente de entre el 0,01 y el 1,00% en peso con respecto, en cada caso, al peso total de la tinta de inyección.

Reguladores de pH

La tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede contener al menos un regulador de pH. Entre los reguladores de pH adecuados se incluyen NaOH, KOH, NEt₃, NH₃, HCl, HNO₃, H₂SO₄ y (poli)alcanolaminas tales como trietanolamina y 2-amino-2-metil-1-propanol. Los reguladores de pH preferidos son NaOH y H₂SO₄.

Humectantes

Los humectantes adecuados incluyen triacetina, N-metil-2-pirrolidona, glicerol, urea, tiourea, etilen urea, alquil urea, alquil tiourea, dialquil urea y dialquil tiourea; dioles, incluidos etanodiolos, propanodiolos, propanotrioles, butanodiolos, pentanodiolos, y hexanodiolos; glicoles, incluidos propilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas y derivados de los mismos. Los humectantes preferidos son glicerol y 1,2-hexanodiol. El humectante se añade, preferiblemente, a la formulación de la tinta de inyección en una cantidad de entre el 0,1 y el 20% en peso de la formulación, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 10% en peso de la formulación, y aún más preferiblemente de entre aproximadamente el 4,0 y el 6,0% en peso de la formulación.

Otros aditivos

Además de los componentes descritos anteriormente, la tinta de inyección puede contener, de ser necesario, los

siguientes aditivos para obtener el rendimiento deseado: aceleradores de evaporación, inhibidores de corrosión, agentes reticulantes, electrolitos solubles como ayudantes de la conductividad, agentes secuestrantes y agentes quelantes, partículas magnéticas para introducir medidas de seguridad adicionales,...

5 Preparación de una tinta de inyección

La tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede prepararse mezclando simplemente todos los componentes cuando el colorante es un tinte. Cuando se utilizan pigmentos, puede prepararse una dispersión de pigmento mezclando, moliendo y dispersando el pigmento y el dispersante polimérico. Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, una mezcladora planetaria, un disolutor y una mezcladora universal Dalton. Son aparatos de molienda y dispersión adecuados un molino de bolas, un molino de perlas, un molino coloidal, un dispersador de alta velocidad, dobles rodillos, un molino de bolas pequeñas, un acondicionador de pintura y rodillos triples. Las dispersiones también pueden prepararse utilizando energía ultrasónica.

Pueden emplearse muchos tipos de materiales diferentes como medio de molienda, como por ejemplo vidrios, cerámicas, metales y plásticos. En una realización preferida, el medio de molienda puede contener partículas, preferiblemente con forma sustancialmente esférica, como por ejemplo bolas pequeñas consistentes esencialmente en una resina polimérica o perlas de zirconio estabilizado con itrio.

En el proceso de mezcla, molienda y dispersión, cada proceso se realiza preferiblemente con refrigeración para evitar la acumulación de calor.

Si la tinta de inyección utilizada en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención contiene más de un pigmento, la tinta de inyección puede prepararse utilizando dispersiones diferentes para cada pigmento o, como alternativa, pueden mezclarse y comolarse diversos pigmentos al preparar la dispersión.

El proceso de dispersión puede realizarse en un modo discontinuo, continuo o semicontinuo.

30 Las cantidades y proporciones preferidas de los ingredientes de la molienda del molino variarán en gran medida en función de los materiales específicos y las aplicaciones que pretendan utilizarse. Los contenidos de la mezcla de molienda comprenden la molienda de molino y los medios de molienda. La molienda de molino comprende el pigmento, el dispersante polimérico y un vehículo líquido como agua. Para tintas de inyección, el pigmento suele estar presente en la molienda de molino en una proporción de entre el 1 y el 50% en peso, sin computar los medios de molienda. La proporción en peso de los pigmentos con respecto al dispersante polimérico es de entre 20:1 y 1:2.

El tiempo de molienda puede variar en gran medida y depende del pigmento, los medios mecánicos y las condiciones de residencia seleccionadas, el tamaño de partícula inicial y final deseado, etc. En la presente invención, pueden prepararse dispersiones de pigmento con un tamaño de partícula medio inferior a 100 nm.

Una vez finalizada la molienda, los medios de molienda se separan del producto particulado molido (en forma seca o de dispersión líquida) empleando técnicas de separación convencionales tales como la filtración o el tamizado a través de un tamiz de malla o similar. A menudo, el tamiz se sitúa dentro del molino, como por ejemplo en el caso de los molinos de bolas pequeñas. El concentrado de pigmento molido se separa de los medios de molienda preferiblemente por filtración.

En general, es recomendable preparar las tintas de inyección en forma de una molienda de molino concentrada, la cual debe diluirse posteriormente en la concentración apropiada para su utilización en el sistema de impresión por inyección de tinta. Esta técnica permite preparar una mayor cantidad de tinta pigmentada utilizando el equipo. Si la molienda de molino se preparó en un disolvente, ésta se diluye con agua y, opcionalmente, con otros disolventes en la concentración apropiada. Si se preparó en agua, la molienda de molino se diluye con agua adicional o con disolventes miscibles en agua para alcanzar en ella la concentración deseada. Mediante la dilución, la tinta de inyección se ajusta a la viscosidad, la tensión superficial, el color, el matiz, la densidad de saturación y la cobertura del área impresa deseados de la aplicación particular.

55 Capa protectora

En una realización preferida, el elemento receptor de tinta curado e impreso por inyección de tinta se recubre con una composición de recubrimiento curable por radiación. El curado de esta capa protectora puede dar lugar a cambios de contraste dependiendo de si se ha utilizado una tinta de inyección pigmentada o basada en un tinte para imprimir la imagen principal que solapa parcialmente la imagen de seguridad.

Otra observación es que la capa protectora da lugar a la formación de un relieve con diferencias de altura de entre 5 a 10 μm . Este tipo de impresión táctil puede utilizarse para introducir medidas de seguridad.

Aplicabilidad industrial

La marca de autenticación obtenida mediante el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede utilizarse en documentos de seguridad; documentos oficiales emitidos por gobiernos u otras instituciones oficiales y comerciales; billetes; bonos; papel moneda; cheques; certificados de acciones; sellos; recibos fiscales; registros oficiales; diplomas; documentos identificativos; etiquetas de seguridad; etiquetas; tickets; placas de seguridad; tarjetas de crédito; embalajes; marcas; marcas comerciales; logotipos o documentos adecuados para adjuntarse y/o asociarse a un producto de valor sustancial como antigüedades; medios de audio y/o medios visuales (por ejemplo, discos compactos, cintas de audio y cintas de vídeo); productos químicos; productos de tabaco; prendas de vestir; vinos y bebidas alcohólicas; productos de entretenimiento; productos alimentarios; dispositivos eléctricos y electrónicos; software informático; máquinas y equipos de alta tecnología; artículos de joyería; objetos de lujo, perfumes y cosméticos; productos relacionados con el tratamiento, el diagnóstico, la terapia y la profilaxis en humanos y animales; equipos militares; productos fotográficos industriales; instrumentos científicos y repuestos para los mismos; maquinaria y repuestos para la industria del transporte; y productos de viaje.

15 Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención en mayor detalle. Todos los porcentajes y proporciones que figuran en estos ejemplos se expresan en peso, salvo que se especifique otra cosa. Todas las preparaciones, los curados y las impresiones se realizaron en una sala cuyas condiciones de iluminación se adaptaron para minimizar la luz UV.

Materiales

Salvo que se especifique otra cosa, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de Aldrich Chemical Co. (Bélgica). El "agua" utilizada en los ejemplos fue agua desmineralizada.

Se utilizaron los siguientes materiales:

SYLOID™ W300 de GRACE GMBH.
 Poli(ViOH-ViAc) es POVAL™ R3109 de MITSUBISHI CHEMICAL EUROPE GMBH.
 Cat Floc™ 71259 es un polielectrolito catiónico de ONDEO NALCO EUROPE B.V.
 Broxan™ es una solución acuosa del 5% en peso del biocida 5-Bromo-5-Nitro-1,3-Dioxano de HENKEL.
 Sartomer™ SR9035 es triacrilato de (15) trimetilol-propano etoxilado soluble en agua de SARTOMER.
 Co(Et-ViAc) es un látex de etileno vinil acetato disponible bajo el nombre comercial de Polysol™ EVA P550 a través de SHOWA HIGHPOLYMERS COMPANY, Ltd.
 Darocur™ 2959 es el fotoiniciador 4-(2-hidroxietoxi)fenil(2-hidroxi-2-propil)cetona de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.
 PET100 es un sustrato de PET de 100 µm que incluye una capa adhesiva sobre la cara de recubrimiento y una capa adhesiva y una capa antiestática sobre la cara dorsal, disponible a través de AGFA GEVAERT como P100C S/S AS.

40 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra el método de impresión por inyección de tinta utilizado para fabricar marcas de autenticación.

Preparación del elemento receptor de tinta

En primer lugar, se preparó una dispersión de sílice, llamada DISP-1, mezclando los componentes de la Tabla 1.

Tabla 1

Componentes	% en peso en relación con el peso total de la dispersión
SYLOID™ W300	23,47
Poli(ViOH-ViAc)	3,53
Cat Floc™ 71259	2,14
Broxan™	0,04
Ácido cítrico	0,42
Agua	70,40

50 A continuación, se utilizó la dispersión DISP-1 para preparar la solución de recubrimiento COAT-1 mezclando 712 g de DISP-1, 69 g de una solución del 50% en peso del látex de polímero Co(Et-ViAc) y 199 g de agua.

La solución de recubrimiento COAT-1 se aplicó sobre el PET100 por medio de una cuchilla de recubrimiento (espesor en mojado de 67 µm). A continuación, los elementos receptores de tinta recubiertos REC-1 se secaron durante 4 minutos en un horno a 60 °C.

Curado del elemento receptor de tinta

Se preparó un líquido curable mezclando el monómero soluble en agua y el fotoiniciador en agua de la Tabla 2.

Tabla 2

Componentes	Líquido curable (% en peso)
Sartomer™ SR9035	13,6
Darocur™ 2959	0,8
Agua	85,6

Se depositaron gotas del líquido curable preparado sobre el elemento receptor de tinta REC-1 utilizando una pipeta. El elemento receptor de tinta REC-1 se expuso con una CDL1502i de AGFA-GEVAERT a Nivel 3 (= 4000 µW/cm²) durante 650 segundos.

Impresión por inyección de tinta

Se utilizó una EPSON PHOTO STYLUS™ R300 de SEIKO EPSON con un conjunto de tintas de inyección EPSON R300 y una configuración de impresora "PHOTO (+ HIGH SPEED)" para imprimir una imagen que contuviese la fotografía de una persona y algo de texto sobre el elemento receptor de tinta curado REC-1, de forma que la imagen se imprimiese parcialmente sobre áreas en las que se depositó el líquido curable y parcialmente sobre áreas sin líquido curable.

Se imprimió otra muestra del elemento receptor de tinta curado REC-1 de la misma forma con una impresora de inyección de tinta EPSON STYLUS™ PHOTO R800 utilizando un conjunto de tintas EPSON R800, que consiste en tintas acuosas basadas en pigmentos.

Resultados y evaluación

Las marcas de autenticación se hicieron visibles en las muestras impresas del elemento receptor de tinta REC-1.

La densidad óptica de dos áreas de color de la imagen principal obtenida mediante impresión por inyección de tinta (negra y magenta) con la EPSON PHOTO STYLUS™ R300 se midió en transmisión utilizando un MacBeth™ TD904 con un filtro verde y en reflexión utilizando un MacBeth™ RD918SB con un filtro rojo, tanto en un área en la que se depositó el líquido curable como en un área sin líquido curable. Los resultados medidos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

ÁREA DE COLOR	Líquido curable	Densidad óptica	
		Transmisión	Reflexión
Negro	No	3,80	1,60
	Sí	4,19	1,17
Magenta	No	1,14	0,87
	Sí	1,26	0,64

La densidad óptica de dos áreas de color de la imagen principal obtenida mediante impresión por inyección de tinta (verde y violeta) con la EPSON STYLUS™ R800 se midió en transmisión utilizando un MacBeth™ TD904 y en reflexión utilizando un MacBeth™ RD918SB, tanto en un área en la que se depositó el líquido curable como en un área sin líquido curable. En ambas mediciones, se utilizaron los filtros proporcionados en los densitómetros MacBeth™: el filtro azul para el área de color verde y el filtro verde para el área de color violeta. Los resultados medidos se muestran en la Tabla 4.

5

Tabla 4

ÁREA DE COLOR	Líquido curable	Densidad óptica	
		Transmisión	Reflexión
Verde	No	0,86	0,96
	Sí	1,05	0,85
Violeta	No	1,17	0,87
	Sí	1,32	0,63

10 De la [Tabla 3](#) y la [Tabla 4](#) se desprende que, en transmisión, la densidad óptica se mejoró en las áreas del elemento receptor de tinta en las que había líquido curable curado. En reflexión, se observó un contraste inferior y opuesto.

En un experimento adicional se descubrió que no se observaban marcas de autenticación cuando la muestra no estaba curada antes de imprimir la segunda imagen.

15

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra que no se obtienen marcas de autenticación cuando las etapas del método de impresión por inyección de tinta se siguen en un orden distinto.

20

Impresión por inyección de tinta

Se imprimió el mismo elemento receptor de tinta REC-1 del EJEMPLO 1 con los conjuntos de tintas de inyección no curables por radiación Epson Photo Stylus R800 y Epson Photo Stylus R300, y se aplicó al elemento receptor de tinta el líquido curable por radiación de la [Tabla 2](#) antes (= Orden A) y después (= Orden B). La impresión por inyección de tinta, la aplicación del líquido curable y el curado por radiación se realizaron de la misma forma que en el EJEMPLO 1.

25

Las densidades ópticas de dos áreas de color en la imagen principal obtenida mediante impresión por inyección de tinta se midieron en reflexión utilizando un MacBeth™ RD918SB dotado de un filtro de color adecuado. La diferencia en la densidad óptica entre un área de color en la que se depositó y se curó el líquido curable y la misma área de color sin líquido curable se muestra en la [Tabla 5](#).

30

Tabla 5

35

Conjunto de tintas de inyección	Área de color medida	Filtro RD918SB	Diferencia en la densidad óptica	
			Orden A	Orden B
Epson Photo Stylus R800	Verde	Filtro azul	≤ 0,01	0,05
	Púrpura	Filtro verde	≤ 0,01	0,08
Epson Photo Stylus R300	Magenta	Filtro verde	≤ 0,01	0,06
	Azul	Filtro rojo	≤ 0,01	0,06

De la [Tabla 5](#) se desprende que cuando se proyectaron las tintas de inyección acuosas basadas en tintes o en pigmentos antes de la aplicación de un motivo de líquido curable, no se observaron marcas de autenticación. Sin embargo, cuando se utilizó el orden B, es decir, cuando en primer lugar se depositó y curó un líquido curable y, a continuación, se proyectaron tintas de inyección de color, se observaron marcas de autenticación con claridad.

40

REIVINDICACIONES

1. Un método de impresión de una marca de autenticación por inyección de tinta sobre un artículo que comprende las siguientes etapas por orden :
- 5 a) proporcionar un artículo que comprende una capa receptora de tinta;
b) aplicar un líquido curable sobre una capa receptora de tinta conforme a una primera imagen;
c) curar, al menos parcialmente, dicho líquido curable; y
d) proyectar al menos una tinta de inyección sobre dicha capa receptora de tinta conforme a una segunda
10 imagen que solapa parcialmente la primera imagen.
2. El método de impresión de una marca de autenticación por inyección de tinta sobre un artículo de la reivindicación 1, en el que dicho líquido curable se proyecta sobre dicha capa receptora de tinta conforme a una primera imagen.
- 15 3. El método de impresión de una marca de autenticación por inyección de tinta sobre un artículo de las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho líquido curable consiste en un compuesto curable o en una mezcla de compuestos curables.
4. El método de impresión de una marca de autenticación por inyección de tinta sobre un artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha capa receptora de tinta y/o dicho líquido curable comprenden un
20 iniciador.
5. El método de impresión de una marca de autenticación por inyección de tinta sobre un artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la superficie completa de dicha capa receptora de tinta y dicho líquido curable se cura en la etapa c).
25
6. El método de impresión de una marca de autenticación por inyección de tinta sobre un artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho líquido curable es una tinta de inyección curable y en el que al menos una tinta de inyección es una tinta de inyección acuosa o una tinta de inyección basada en un disolvente.
- 30 7. El método de impresión de una marca de autenticación por inyección de tinta sobre un artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho curado se realiza mediante curado por radiación, curado por haz de electrones y/o curado térmico.
- 35 8. El método de impresión de una marca de autenticación por inyección de tinta sobre un artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende una etapa e) que consiste en proporcionar una composición curable sobre dicha primera y dicha segunda imagen.
- 40 9. El método de impresión por inyección de tinta de la reivindicación 8 que comprende una etapa f) que consiste en laminar una película protectora transparente sobre la capa superficial protectora.
10. El método de impresión por inyección de tinta de las reivindicaciones 8 o 9 que comprende una etapa g) que consiste en un curado de la superficie completa de dicha composición curable sobre dicha primera y dicha segunda imagen.