

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 555**

51 Int. Cl.:
B41M 7/00 (2006.01)
C09D 11/10 (2006.01)
B41M 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06807138 .0**
96 Fecha de presentación: **11.10.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1940631**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.07.2008**

54 Título: **Conjunto de líquidos curables y métodos para impresión por inyección de tinta**

30 Prioridad:
21.10.2005 EP 05109832
10.11.2005 US 736085 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.08.2012

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

72 Inventor/es:
LEENDERS, Luc y
DAEMS, Eddie

74 Agente/Representante:
Temño Ceniceros, Ignacio

ES 2 386 555 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

Conjunto de líquidos curables y métodos para impresión por inyección de tinta

5 CAMPO DE LA INVENCION

La invención hace referencia a un método de impresión por inyección de tinta apto para preparar documentos de identificación protegidos frente a alteraciones y para preparar representaciones gráficas protegidas frente a grafitis.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Los documentos de identificación se utilizan diariamente como prueba de identidad, para verificar la edad, acceder a zonas protegidas, demostrar la autorización para conducir, ingresar cheques, realizar pagos, acceder a cajeros automáticos, efectuar ingresos en cuentas, etc. Asimismo, se solicita a los viajeros de un pasaje aéreo que muestren un documento de identificación (en lo sucesivo "documento de identificación") durante la facturación, en el control de seguridad y antes de embarcar en su vuelo. Debido a su papel crucial en la sociedad actual, resulta esencial que los documentos de identificación no puedan falsificarse ni manipularse.

20 Las tarjetas y los documentos de identificación, como los carnés de conducir, las tarjetas de identificación nacionales o gubernamentales, las tarjetas bancarias, las tarjetas de crédito, las tarjetas de acceso restringido y las tarjetas inteligentes, incorporan determinados datos informativos vinculados con el titular del documento. Algunos ejemplos de este tipo de información o datos variables son el nombre, la dirección, la fecha de nacimiento, la firma y una fotografía del titular. Las tarjetas o los documentos de identificación pueden incluir, además, datos invariables, por ejemplo los datos compartidos por un amplio número de tarjetas (como puede ser el nombre de un empleador).

25 La impresión por inyección de tinta resulta muy adecuada para gestionar los datos variables. Asimismo, debido a la naturaleza compacta de las impresoras por inyección de tinta, este método se ha convertido en una de las técnicas de impresión preferidas para la elaboración de documentos de identificación. La impresión por inyección de tinta puede utilizarse para generar tarjetas de identificación, tal y como se describe, por ejemplo, en el documento US 2005042396 (DIGIMARC) utilizando tintas de inyección pigmentadas para la impresión de datos variables, aunque también es posible utilizar la impresión por inyección de tinta para introducir funciones de seguridad. En el documento US 6837959 (AGFA) se emplea la impresión por inyección de tinta para fabricar tarjetas de identificación 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.

35 Otra medida de seguridad utilizada en los documentos de identificación es la aplicación de una capa transparente o translúcida que resulta difícil o imposible de eliminar de la superficie de la capa receptora de imagen, consiguiendo así sellar los datos impresos sobre la capa receptora de imagen. Estas capas pueden aplicarse a los documentos de identificación utilizando líquidos curables por UV, tal y como se describe en los documentos EP 0189125 A (INTERLOCK SICHERHEITSSYSTEME) y US 5614289 (KONICA) .

40 El documento WO 01/32789 (3M INNOVATIVE PROPERTIES) presenta una composición de tinta curable con curado a demanda que comprende una mezcla homogénea de al menos uno de los siguientes elementos: (a) un compuesto que contiene dos grupos sililo reactivos, y (b) un compuesto que contiene al menos tres grupos sililo reactivos; un catalizador generador de ácido; y un pigmento o un chip de pigmento. Las tintas están mejoradas en lo que respecta a la velocidad de curado y la resistencia a las condiciones climatológicas exteriores, aunque no se hace mención a su aplicación para evitar falsificaciones de documentos de identificación o pintadas de grafitis en carteles publicitarios.

50 Los documentos US 2004050292 (KONISHIROKU) y US 2004052967 (KONISHIROKU) describen tintas de impresión fotocurables que contienen compuestos de oxetano específicos, aunque ninguno de estos documentos cita métodos para evitar falsificaciones de documentos de identificación o pintadas de grafitis en carteles publicitarios.

55 El documento EP 1398175 A (AGFA) describe un soporte de información que comprende: una lámina rígida o un soporte de red; una capa receptora opaca y porosa capaz de convertirse en sustancialmente transparente por penetración de una laca, la cual comprende un pigmento y un aglutinante; una imagen aplicada sobre y/o en la capa receptora; un motivo curado de un barniz aplicado sobre la capa receptora que contiene la imagen o sobre y/o en la capa receptora que contiene la imagen, en el caso de que el barniz no sea capaz de convertir la capa receptora en transparente; y una capa curada de la laca aplicada sobre la capa receptora que contiene la imagen y el motivo curado del barniz, la cual ha convertido las zonas de la capa receptora en contacto con ella en sustancialmente transparentes, cuando el motivo curado del barniz forma una marca de agua opaca. La patente no menciona las medidas para evitar la falsificación de los soportes de información.

60 El documento US 2004024089 describe recubrimientos, tintas de impresión o barnices de pintura incluidos en el presente documento que comprenden al menos un epoxipolisiloxano modificado con un grupo oxialquileo que contiene, unido a un átomo de Si, al menos un grupo de la fórmula $-R^3-O-(C_nH_{(2n-m)}R^4_mO-)_xR^5$ cuyas variables e índices se describen a continuación. Aunque también se describen los métodos para mejorar las propiedades de deslizamiento

y antibloqueo o las propiedades de etiquetado y mojado de un recubrimiento, la solicitud no menciona los métodos para evitar falsificaciones de documentos de identificación o pintadas de grafitis sobre los carteles publicitarios.

5 Sin embargo, la disponibilidad de sistemas de impresión digital económicos, como las impresoras de inyección de tinta, también propició un nuevo tipo de acción fraudulenta sobre documentos de identificación. La sobreimpresión y el sobreetiquetado de la información personalizada, como el método frecuente de "cambio de fotografía", permiten violar de manera rápida y sencilla un documento de identificación robado.

10 Por tanto, es muy deseable poder elaborar documentos de identificación protegidos frente a alteraciones utilizando para ello un método de fabricación sencillo y un aparato compacto.

OBJETOS DE LA INVENCIÓN

15 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método simple para fabricar un documento de identificación seguro mediante un aparato compacto.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un conjunto de líquidos curables para preparar documentos de identificación que resulten difíciles de falsificar.

20 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un conjunto de líquidos curables para preparar representaciones gráficas protegidas frente a grafitis.

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

25 RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Sorprendentemente se ha descubierto que se obtuvo un documento de identificación protegido inyectando y curando una capa exterior fina que contenía un agente antiadherente sobre una capa curada en el documento de identificación en el que la apariencia del documento de identificación no se veía modificada, pero sin embargo todos los intentos por añadir información a la imagen escribiendo sobre ella, imprimiendo con tóner o inyectando tintas en la capa exterior son en vano. La capa exterior resultante no presentó problemas de adhesión al documento de identificación, aunque sin embargo presentó propiedades antiadherentes a las etiquetas aplicadas sobre su superficie.

35 Se descubrió asimismo que el método de impresión por inyección de tinta que utiliza un líquido curable que contiene un agente antiadherente podría utilizarse ventajosamente para elaborar carteles y otras representaciones gráficas, como visualizaciones de punto de venta, fabricadas mediante impresión por inyección de tinta curable por UV con una capa protectora fina que presente una alta resistencia a la pintada de grafitis sin mutar su apariencia. Esta mutación en la apariencia se experimenta cuando se adhiere una película de fluoropolímero transparente sobre el cartel impreso con tintas de inyección. Para lograr una alta resistencia a los grafitis es necesario contar con una gran cantidad de fluoropolímero, preferiblemente con un peso molecular elevado, presente en el líquido de tinta de inyección, lo que limita las posibilidades de impresión por inyección de tinta en los casos en los que por lo general se exige a las tintas y los líquidos que posean una viscosidad muy baja.

45 Los objetos de la presente invención se han realizado con un método de impresión por inyección de tinta 1 tal como se define en la reivindicación 1.

Los objetos de la presente invención también se han realizado con un conjunto de líquidos curables para impresión por inyección de tinta tal como se define en la reivindicación 9.

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

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Definiciones

55 El término "agente antiadherente", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a una sustancia que evita la adhesión de un material, bien a sí mismo, bien a otros materiales.

60 El término "documento de identificación", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un documento que incluye datos identificativos sobre el producto o el individuo cuyo nombre aparece en él. Los documentos de identificación incluyen tarjetas de crédito, tarjetas bancarias, tarjetas telefónicas, pasaportes, carnés de conducir, tarjetas de acceso a redes de trabajo, placas de empleados, tarjetas de débito, tarjetas de seguridad, visados, documentación de inmigración, documentos nacionales de identidad, tarjetas de ciudadanía, tarjetas de la Seguridad Social, placas de seguridad, certificados, tarjetas o documentos de identificación, tarjetas de registro censal, tarjetas de identificación de la policía, tarjetas transfronterizas, instrumentos legales, placas y tarjetas de autorización de seguridad, permisos de armas, certificados o tarjetas de donaciones o tarjetas y placas de socio. Los términos "documento",

"tarjeta", "placa" y "documentación" se utilizan indistintamente a lo largo de la presente patente.

5 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.

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

10 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.

15 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.

20 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 en su estado excitado 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.

25 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 sustancias iniciadoras tras la exposición a calor.

30 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.

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

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

40 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.

45 El término "pigmento" se define en la norma DIN 55943, incorporada en este documento por referencia, 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 en este medio.

50 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.

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 un medio de dispersión.

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

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.

60 Receptores de tinta

65 El receptor de tinta adecuado para el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede ser cualquier tipo de soporte que cuente con una imagen o con parte de una imagen. La imagen puede producirse a partir de cualquier técnica de impresión o formación de imagen conocida.

El receptor de tinta puede tener un soporte sin capas receptoras de tinta adicionales y una imagen o parte de una imagen aplicada sobre el soporte mediante una técnica, como por ejemplo, grabación por láser en modo de calor o impresión por inyección de tinta curable mediante radiación.

5 El elemento receptor de tinta también puede ser un soporte que comprenda una o más capas receptoras de tinta. Preferiblemente, la capa receptora de tinta contiene al menos un aglutinante polimérico. La capa receptora de tinta puede contener además ingredientes convencionales bien conocidos, como cargas, colorantes, 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, agentes de reticulación y agentes mateantes.

10 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.

15 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 en cascada y recubrimiento con cortina.

20 El receptor de tinta puede ser transparente, translúcido u opaco.

En una realización preferida, el receptor de tinta es un documento de identificación. El método de impresión por inyección de tinta de la presente invención puede además utilizarse ventajosamente en otros tipos de documentos de seguridad, como billetes bancarios, cheques, acciones, escrituras y otros instrumentos de valor.

25 En otra realización preferida, el receptor de tinta es un cartel o una representación gráfica.

Soportes

30 El soporte del receptor de tinta puede ser transparente, pero es preferiblemente translúcido u opaco.

El soporte del receptor de tinta puede seleccionarse de entre 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 (de cara doble o sencilla). 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) y los de tereftalato de polietileno modificado por glicol (= PET-G). 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. Asimismo, es posible utilizar un tratamiento de corona o plasma en soportes de tipo papel y tipo polimérico sobre la unión entre la capa receptora de tinta y el soporte.

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.

50 El soporte del receptor de tinta también puede fabricarse a partir de un material inorgánico, como un óxido metálico o un metal (por ejemplo, aluminio o acero).

Los soportes adecuados del receptor de tinta incluyen además cartón, madera, tableros compuestos, plástico, plástico recubierto, lona, tejido, vidrios, productos de fibra vegetal, cuero y materiales cerámicos.

Documentos de identificación

Es posible fabricar un documento de identificación protegido frente a alteraciones mediante el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención siguiendo las siguientes etapas:

- 60 a) suministrar un documento de identificación;
b) formar sobre dicho documento de identificación una capa de un primer líquido curable y curar dicha capa; y
c) formar una capa exterior que al menos cubra parcialmente dicha imagen inyectando un segundo líquido curable únicamente sobre la mencionada capa curada, en la que el mencionado segundo líquido curable contenga un agente antiadherente ausente en el mencionado primer líquido curable.

65 La imagen o las partes de la imagen pueden suministrarse mediante cualquier método de formación de imagen

5 adecuado o mediante una combinación de métodos de formación de imagen. Los datos invariables pueden aplicarse mediante cualquier técnica de impresión por impacto, como la impresión por transferencia, la impresión flexográfica, el huecograbado, la impresión serigráfica y la impresión por inyección de tinta. Para los datos variables es preferible utilizar una técnica de impresión sin impacto, siendo la impresión por inyección de tinta la elección preferida, puesto que es posible introducir funciones de seguridad adicionales en las tintas de inyección.

10 En una realización preferida, el segundo líquido curable se inyecta en función de una segunda imagen, aumentando así las dificultades para su falsificación. La segunda imagen puede comprender algún tipo de "motivo de seguridad", como puntos pequeños, líneas finas, hologramas, microimpresión o patrones de Moiré, que pueden realizarse utilizando tintas fluorescentes, tintas fosforescentes, tintas nacaradas o cualquier otro tipo de tintas variables ópticamente, tales como las tintas metaméricas.

15 En otra realización, la capa exterior que contiene un agente antiadherente está presente tanto en el anverso como en el reverso del documento de identificación. Este punto resulta especialmente útil cuando la imagen (reflejada) se visualiza a través de un soporte transparente o cuando el reverso de una tarjeta de identificación no transparente incorpora una firma.

Agentes antiadherentes

20 Los agentes antiadherentes utilizados en el segundo líquido curable del método de impresión por inyección de tinta de la presente invención provocan que la capa exterior presente una superficie difícil de humedecer. Esta superficie curada tiene preferiblemente una energía superficial de menos de 28 mJ/m^2 . La tensión superficial del líquido curable es preferiblemente inferior a 28 mN/m , más preferiblemente inferior a 25 mN/m .

25 El agente antiadherente debe estar presente en la capa exterior curada en una forma polimérica, ya que de lo contrario podría eliminarse fácilmente frotando y utilizando un disolvente orgánico potente, como el tolueno, o un disolvente clorado. Los fluoro-tensioactivos de bajo peso molecular no son agentes antiadherentes adecuados para la presente invención.

30 Es posible utilizar un solo agente antiadherente o una mezcla de agentes antiadherentes siempre que se logre que la capa exterior presente propiedades antiadherentes.

35 El agente antiadherente se añade al segundo líquido curable como un compuesto polimerizable, como un agente antiadherente polimérico o como una combinación de ambos. Preferiblemente, el agente antiadherente es un compuesto polimerizable modificado con silicona o un compuesto polimerizable fluorado.

40 La cantidad de los agentes antiadherentes adecuados como compuesto polimerizable varía entre el 20% en peso y el 99,6% en peso, preferiblemente entre el 24% en peso y el 90% en peso, y más preferiblemente entre el 30% en peso y el 80% en peso con respecto a la composición total del segundo líquido curable.

Los agentes antiadherentes adecuados como compuesto polimerizable incluyen (met)acrilatos modificados con silicona, (met)acrilatos fluorados, etilenos fluorados y compuestos de silano epoxi-funcionales.

45 Los acrilatos modificados con silicona preferidos incluyen Ebecryl™ 350 (diacrilato de silicona) y Ebecryl™ 1360 (hexaacrilato de silicona) de UCB, Bélgica; Actilane™ 800 (acrilato de silicona) de AKZO-NOBEL NV, y CN990™ (oligómero de acrilato de uretano siliconado) de SARTOMER.

50 Entre los ejemplos de epoxi-silanos adecuados se incluyen gamma-glicidoxipropil-trimetoxisilano, gamma-glicidoxipropil-trietoxisilano, beta-glicidoxietil-trimetoxisilano, gamma-(3,4-epoxiciclohexil)propil-trimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)etil-trimetoxisilano y similares. El compuesto de epoxi-silano lo más preferido es gamma-glicidoxipropil-trimetoxisilano.

55 Entre los ejemplos de epoxi-silanos adecuados se incluyen (meta)acriloxialquillalcoxisilanos tales como gamma-(meta)acriloxipropiltrimetoxi-silano, gamma-(meta)acriloxipropiltriethoxi-silano y gamma-(meta)acriloxipropiltriisopropoxi-silano; (meta)acriloxialquillalcoxialquili-silanos tales como gamma-(meta)acriloxipropilmetildimetoxi-silano y gamma-(meta)acriloxipropilmetildietoxi-silano; viniltrimetoxi-silano, viniltriethoxi-silano, viniltriisopropoxi-silano, ariltriethoxi-silano, vinilmetildimetoxi-silano, vinilmetildietoxi-silano y viniltris(2-metoxietoxi)-silano.

60 Los ejemplos de compuestos polimerizables fluorados incluyen 2,2,2-trifluoroetil- α -fluoroacrilato (TFEFA), 2,2,2-trifluoroetil-metacrilato (TFEMA), 2,2,3,3-tetrafluoropropil- α -fluoroacrilato (TFPFA), 2,2,3,3-tetrafluoropropil-metacrilato (TFPMA), 2,2,3,3,3-pentafluoropropil- α -fluoroacrilato (PFPFA), 2,2,3,3,3-pentafluoropropil-metacrilato (PFPMA), 1H,1H-perfluoro-n-octil-acrilato, 1H,1H-perfluoro-n-decil-acrilato, 1H,1H-perfluoro-n-octil-metacrilato, 1H,1H-perfluoro-n-decil-metacrilato, 1H,1H,6H,6H-perfluoro-1,6-hexanodiol-diacrilato, 1H,1H,6H,6H-perfluoro-1,6-hexanodiol-dimetacrilato, 2-(N-butylperfluorooctanosulfonamido)-etil-acrilato, 2-(N-etil-perfluorooctanosulfonamido)-etil-acrilato, 2-(N-etil-perfluorooctanosulfonamido)-etil-metacrilato, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-OOC-CH=CH}_2$ y $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-OOC-C(CH}_3\text{)=CH}_2$

5 El agente antiadherente presente en la capa exterior curada puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en un polímero de acrilato de dimetilsiloxano, un copolímero de acrilato de dimetilsiloxano, un poliéter modificado con dimetilsiloxano, un poliéster modificado con dimetilsiloxano, un copolímero de siliconaglicol, politetrafluoroetileno, copolímeros de etileno fluorado tales como un copolímero de etileno y de propileno fluorado y un copolímero de etileno y de tetrafluoroetileno, perfluoro(alquilviniléter) y fluoruro de polivinilideno.

Líquidos curables

10 Los líquidos curables para uso en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención contienen al menos un compuesto curable.

15 El segundo líquido curable para uso en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención contiene un agente antiadherente que no se encuentra en el primer líquido curable. Preferiblemente, el primer líquido curable no contiene agentes antiadherentes. En una realización preferida, el agente antiadherente en el segundo líquido curable es un compuesto polimerizable.

Preferiblemente, los líquidos curables para uso en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención contienen además un iniciador o un sistema iniciador.

20 Los líquidos curables para uso en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención además pueden contener un inhibidor de polimerización para limitar la polimerización por calor o radiación actínica durante el almacenamiento.

25 Los líquidos curables para uso en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención además pueden contener al menos un tensioactivo.

Los líquidos curables para uso en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención además pueden contener al menos un disolvente.

30 Los líquidos curables para uso en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención además pueden contener al menos un tensioactivo.

Los líquidos curables para uso en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención además pueden contener al menos un biocida.

35 Los líquidos curables para uso en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención son preferiblemente líquidos claros, pero pueden contener un colorante o un pigmento blanco como óxido de titanio.

40 El segundo líquido curable puede ser una tinta de inyección curable que comprenda un colorante y un agente antiadherente o una mezcla de agentes antiadherentes caracterizados por el hecho de que dicho agente antiadherente o dicha mezcla de agentes antiadherentes están presentes en una cantidad de entre el 20% y el 99,6% en peso en relación con el peso total de la tinta de inyección curable.

45 En una realización, el primer líquido curable es una tinta de inyección curable de un conjunto de tintas de inyección en color curables utilizadas en la inyección de la imagen sobre un receptor de tinta para conseguir que el receptor de tinta presente una imagen según el método de impresión por inyección de tinta descrito en la presente invención. Los conjuntos de tintas de inyección en color curables preferidos contienen tinta de inyección curable cian, magenta y amarilla. Puede añadirse una tinta de inyección curable negra u otras tintas de inyección en color curables (rojo, verde, azul, etc.). El conjunto de tintas de inyección en color curables 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.

50 El líquido 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.

Monómeros y oligómeros

60 Puede utilizarse cualquier monómero u oligómero como compuesto curable en los líquidos curables utilizados en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención.

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.

65 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.

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, sustituidos con fosfato) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (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; maleimidadas 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.

Los monómeros u oligómeros preferidos se seleccionan de entre acrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilatos alifáticos alcoxilados, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de neopentilglicol alcoxilado, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de (10) bisfenol A etoxilado, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de metilenglicol, diacrilato tripropilenglicol, acrilato de 2(2-etoxietoxi), acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de isodecilo, acrilato de laurilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de tridecilo, metacrilato de tridecilo, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, tetraacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de (15) trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, acrilatos de uretano alifáticos, oligómeros de acrilato de poliéter amino-modificados, acrilatos de uretano aromáticos, acrilatos epoxi y oligómeros de acrilato de poliéster.

Colorantes

Los líquidos curables para uso en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención pueden contener además un colorante. Se prefiere que el primer líquido curable contenga un colorante. En una realización preferida, el primer líquido curable es una tinta de inyección curable de un conjunto de tintas de color para impresión por inyección utilizado para proyectar una parte de la imagen sobre un receptor de tinta con el fin de obtener un receptor de tinta que comprende una imagen sobre su superficie. Los colorantes utilizados en los líquidos curables pueden ser tintes, pigmentos o una combinación de los mismos. Pueden emplearse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos.

El colorante 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 C.I. Pigment Yellow 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 C.I. Pigment Red 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 C.I. Pigment Violet 1, 2, 19, 23, 32, 37 y 39.

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

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

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

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

Son pigmentos particularmente preferidos los C.I. Pigment White 6.

Son pigmentos particularmente preferidos los C.I. Pigment Metal 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, Eftex™ 320 de Cabot Co., o 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 C.I. Pigment Black 7 y C.I. Pigment Black 11.

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.

5 El tamaño medio de partícula de pigmento en la 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 5 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.

10 Entre los tintes adecuados para los líquidos curables se incluyen tintes directos, tintes ácidos, tintes básicos y tintes reactivos.

15 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,
- 20 • 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.

25 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,
- 30 • 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,
- 35 • 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,
- 40 • 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,
- C.I. Reactive Orange 5, 12, 13, 35 y 95,
- C.I. Reactive Brown 7, 11, 33, 37 y 46,
- C.I. Reactive Green 8 y 19,
- 45 • C.I. Reactive Violet 2, 4, 6, 8, 21, 22 y 25,
- C.I. Reactive Black 5, 8, 31 y 39.

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:

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

55 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.

60 El colorante puede ser 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.

65 La cantidad de colorante utilizada en los líquidos curables es 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 del líquido curable.

Dispersantes poliméricos

5 El líquido curable de la presente invención puede contener además un dispersante polimérico con el fin de obtener una dispersión estable del (de los) pigmento(s).

10 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 y 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.

15 Se utiliza preferiblemente un dispersante polimérico, pero en ocasiones también son adecuados los dispersantes no poliméricos. En el documento 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.

20 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 peso del pigmento.

Iniciadores

25 Preferiblemente, los líquidos curables utilizados en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención contienen además un iniciador. El iniciador típicamente 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 los líquidos curables puede ser un iniciador Norrish de tipo I, un iniciador Norrish de tipo II o un generador de 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 cianovalérico), 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 o sistema fotoiniciador absorbe luz y es responsable de la producción de sustancias iniciadoras, tales como radicales libres o cationes. Los radicales libres y 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.

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

55 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 -halocetonas, α -halosulfonas y α -halofenilgloxalatos.

60 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.

65 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.

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-trimetilbenzoidifenilfosfina, 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.

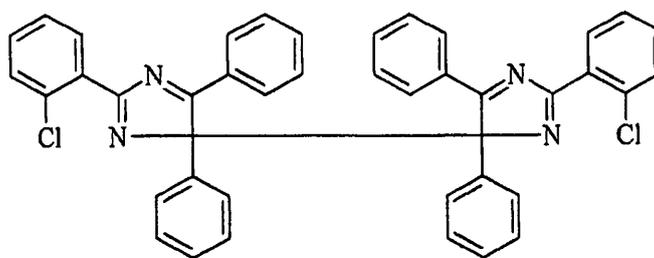
Entre los fotoiniciadores adecuados disponibles en el mercado se incluyen Irgacure™ 184, Irgacure™ 500, Irgacure™ 907, Irgacure™ 369, Irgacure™ 1700, Irgacure™ 651, Irgacure™ 819, Irgacure™ 1000, Irgacure™ 1300, Irgacure™ 1870, Darocur™ 1173, Darocur™ 2959, Darocur™ 4265 y Darocur™ ITX, disponibles a 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 durante 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 diarilyodonio, sales de triarilsulfonio, sales de triarilselenonio y similares.

Los líquidos curables pueden contener un sistema fotoiniciador que contenga uno o más fotoiniciadores y uno o más sensibilizadores que transfieran energía al fotoiniciador o fotoiniciadores. Los 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. La cantidad del 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.

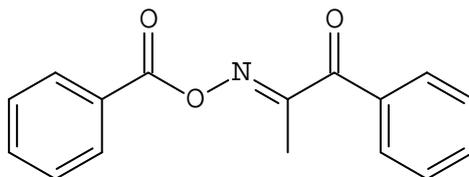
Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, los líquidos curables pueden contener, además, co-iniciadores. Se conoce, por ejemplo, la combinación de titanocenos y triclorometil-s-triazinas, de titanocenos y éteres de cetoxima, y de acridinas y triclorometil-s-triazinas. Puede conseguirse 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.

Un sistema iniciador preferido es 2,2'-bis(o-clorofenil)-4,4',5,5'-tetrafenil-(7Cl,8Cl)4,4'-Bi-4H-imidazol que corresponde a la fórmula química



en presencia de un co-iniciador tal como 2-mercaptobenzoxazol.

Otro tipo preferido de iniciador es un éster de oxima. Un ejemplo adecuado tiene la fórmula química :



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

5 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
10 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
15 polimerización se encuentra, generalmente, entre 200 y 20.000 ppm con respecto al peso total del líquido curable.

Tensioactivos

20 Los líquidos curables utilizados en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención pueden 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.

Medio de dispersión

25 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.

30 Sin embargo, los líquidos curables no contienen, 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 adhesión a la superficie del elemento receptor 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.

35 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

45 Los biocidas adecuados para los líquidos curables utilizados en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención incluyen deshidroacetato de sodio, 2-fenoxietanol, benzoato de sodio, piridinotio-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.

50 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.

Otros aditivos

55 Además de los componentes descritos anteriormente, los líquidos curables pueden 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, compuestos para introducir medidas de seguridad adicionales,...

60 Los compuestos para introducir características de seguridad adicionales incluyen un compuesto fluorescente, un compuesto fosforescente, un compuesto termocrómico, un compuesto iridiscente y una partícula magnética. Los compuestos fluorescentes de UV y compuestos fosforescentes adecuados incluyen pigmentos luminiscentes LUMILUX™ de HONEYWELL, UVITEX™ OB de CIBAGEIGY, tintes KEYFLUOR™ y pigmentos de KEYSTONE y tintes fluorescentes de SYNTHEGEN.

65

Medios de impresión

5 El segundo líquido curable, y preferiblemente también el primer líquido curable, utilizados en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención, pueden eyectarse a través de uno o más cabezales de impresión que proyectan pequeñas gotas de tinta de manera controlada a través de boquillas sobre una superficie receptora de tinta, que se mueve con respecto al/los cabezal(es) de impresión.

10 El cabezal de impresión preferido para el sistema de impresión por inyección de tinta de la presente invención es un cabezal piezoeléctrico. La impresión por inyección de tinta piezoeléctrica se basa en el movimiento de un transductor cerámico piezoeléctrico al aplicarle tensión. Al aplicar tensión, la forma del transductor cerámico piezoeléctrico del cabezal de impresión cambia y forma una cavidad que posteriormente se rellena con tinta. Cuando la tensión vuelve a retirarse, la cerámica se expande y recupera su forma original eyectando una gota de tinta desde el cabezal de impresión. No obstante, el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención no se limita a la impresión por inyección de tinta piezoeléctrica, sino que pueden emplearse además otros cabezales de impresión por inyección de tinta de otra naturaleza, como los de tipo continuo y térmico o los de tipo de gota a demanda electrostático y acústico.

20 A velocidades de impresión altas, los líquidos deben eyectarse directamente desde los cabezales de impresión, lo cual impone una serie de requisitos sobre las propiedades físicas de la tinta, como por ejemplo una viscosidad baja a la temperatura de eyección —que puede ser de entre 25 °C y 110 °C— una energía superficial que permita que la boquilla del cabezal de impresión forme pequeñas gotas, o un líquido homogéneo capaz de convertirse rápidamente en una zona de impresión seca.

25 La viscosidad del líquido curable utilizado en el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención es preferiblemente inferior a 30 mPa.s, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y, aun más preferiblemente, se encuentra en un rango de entre 2 y 10 mPas a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹ y a una temperatura de entre 10 y 55°C.

30 El cabezal de impresión por inyección de tinta suele escanear bidireccionalmente en sentido transversal toda la superficie móvil receptora de tinta. Con frecuencia, el cabezal de impresión por inyección de tinta no imprime en el recorrido de retorno. Sin embargo, es preferible optar por una impresión bidireccional para obtener un buen rendimiento en toda el área. Un método de impresión particularmente preferido es un "proceso de impresión de paso único", que puede realizarse utilizando cabezales de impresión por inyección de tinta que cubren todo el ancho de la página o cabezales de impresión por inyección de tinta escalonados múltiples, que cubren la anchura total de la superficie receptora de tinta. En el proceso de impresión de paso único, los cabezales de impresión por inyección de tinta suelen permanecer estáticos y la superficie receptora de tinta se mueve bajo los cabezales de impresión.

Medios de curado

40 Los líquidos curables 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.

45 El medio de curado puede instalarse junto al cabezal de impresión de la impresora de inyección de tinta de forma que se desplace con él y el líquido curable se exponga a la radiación de curado justo después de haber sido emitido.

50 En esta configuración 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.

55 La fuente de radiación instalada de forma que no se desplace con el cabezal de impresión puede actuar también como una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente por la superficie receptora de tinta que va a curarse y que se sitúa 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.

60 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 fuente de luz UV-A por su dispersión de luz reducida, la cual aumenta la eficiencia del curado interior.

65

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.

Asimismo, es posible curar la imagen utilizando, consecutivamente o simultáneamente, 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 260 nm a 200 nm. La segunda fuente UV puede ser rica en UV-A, como por ejemplo 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.

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.

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 el líquido curable.

EJEMPLOS

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 :

SR506D™ es un acrilato de isobornilo de SARTOMER.

Actilane™ 411 es un acrilato de trimetilolpropanoformal cíclico de AKZO-NOBEL.

Ebecryl™ 11 es un diacrilato de polietilenglicol de UCB.

Ebecryl™ 1039 es un monoacrilato de uretano inorgánico de UCB.

Irgacure™ 500 es un fotoiniciador de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

Perenol™ S Konz. es un tensioactivo de COGNIS.

Mersolat™ H es una mezcla de sulfonatos de alcano secundarios de BAYER.

VINNAPAS™ EP 1 es una dispersión acuosa de 50% de un látex de un copolímero de etileno y acetato de vinilo de AIR PRODUCTS & CHEM.

Broxan es una solución acuosa de 5% en peso (40/60 agua/etanol) del biocida 5-bromo-5-nitro-1,3-dioxano de HENKEL.

Kieselsoil™ 100F es una dispersión acuosa de 30% de SiO₂ de BAYER.

SIPERNAT™ 570 es un ácido silícico de DEGUSSA Co.

CAT-FLOC™ T2 es cloruro de poli(dialildimetilamonio) de CALGON EUROPE N.V.

POVAL™ R-3109 es un alcohol polivinílico silanol-modificado de KURARAY Co.

AGFA PET es una película de PET (100 µm) de AGFA-GEVAERT NV, recubierta con una capa adhesiva, producida aplicando una solución que consiste en 246 ml de un látex de 32% basado en un copolímero de 88% en peso de cloruro de vinilideno, 10% en peso de metilacrilato y 2% en peso de ácido itacónico, 48 ml de Kieselsoil™ 100F-30 y 10 ml de una solución acuosa de 4,85% en peso de Mersolat™ H, y 696 ml de agua desmineralizada, recubriendo con cuchilla de aire sobre una película de PET uniaxialmente orientada PET (130 m²/l), secado a 150°C a temperatura ambiente y estirando en sentido transversal (factor 3,6).

Stabilo™ OHPen Universal Permanent Pen Blue es un marcador azul con un ancho de trazo de 0,4 mm de SCHLEIPER Office supplies, Bélgica.

Guilbert™ Guilmarker 90 es un marcador de OFFICE DEPOT, Francia.

Corporate Express™ Chisel Tip Highlighter (Code 208 09 68) es un marcador amarillo fluorescente de CORPORATE EXPRESS.

Pentel™ Maxiflo White Board Marker (MWL5M) es un marcador de EURO PENTEL S.A., Francia.

Monti label art.167155 es un "Laser, inkjet and copier A4-label" art. 167155 de MONTI NV, Bélgica.

Métodos de medición

1. Adhesión

Se comprobó la adhesión de una capa a la otra capa o al soporte presionando con una pieza de 5 cm de cinta Scotch Magic™ 810 de 3M sobre la muestra y tirando de ella ejerciendo una fuerza moderada. El resultado de la prueba se evaluó de la siguiente manera:

- ACEPTABLE: si al retirar la cinta no se arrancaron con ella partes de la muestra,
- NO ACEPTABLE: si al retirar la cinta se arrancaron con ella partes de la muestra.

Es necesario contar con una buena adhesión de todas las capas al soporte.

5

2. Prueba de escritura y borrado

Esta prueba comprueba si es posible falsificar una muestra usando varios bolígrafos distintos para escribir sobre ella. Los bolígrafos utilizados son:

10

- Bolígrafo 1: Guilmarker 90 de Guilbert™
- Bolígrafo 2: Rotulador de punta de cincel de Corporate Express™
- Bolígrafo 3: Rotulador para pizarras blancas Maxiflo de Pentel™
- Bolígrafo 4: OHPen Universal azul F permanente de Stabilo™.

15

A partir de los siguientes criterios se realizó una evaluación.

Criterios:

20

1. se observa una reacción repelente inmediata y muy potente de la tinta al escribir y la información escrita puede borrarse muy fácilmente;
2. se observa una reacción repelente prácticamente inmediata y potente de la tinta al escribir y la información escrita puede borrarse fácilmente;
3. se observa una reacción repelente prácticamente inmediata y potente de la tinta al escribir y la información escrita puede borrarse fácilmente, aunque no con la facilidad prevista en el criterio 2;
4. se observa una débil reacción repelente de la tinta al escribir, aunque la información puede eliminarse;
5. se observa una débil reacción repelente de la tinta al escribir y resulta difícil eliminar la información escrita;
6. no se observa, o prácticamente no se observa, una reacción repelente de la tinta al escribir y la información escrita prácticamente no puede eliminarse o no puede eliminarse en absoluto.

25

30

Se considera que es posible falsificar una tarjeta de identificación con un criterio de evaluación 4, 5 o 6, mientras que si el criterio de evaluación es 1, 2 o 3, no es posible realizar la falsificación.

35

3. Prueba de impresión

Se inyectó una tinta de inyección magenta curable por UV :Agorix de AGFA según una imagen que contenía un logotipo y un texto con una impresora de inyección de tinta fabricada *ad hoc* equipada con un cabezal de impresión :UPH de AGFA. Se utilizó una resolución de 360x360 dpi para imprimir a 4 gpp (gotas por punto), siendo 1 gpp equivalente a un volumen de gota de 3 pL. A partir de los siguientes criterios se realizó una evaluación.

40

Criterios:

- = no es posible formar una imagen sobre la muestra
- + = es posible formar una imagen sobre la muestra

45

Para evitar la falsificación de un documento de identificación no debe ser posible realizar una formación de imagen con una impresora de inyección de tinta. Cuando no es posible realizar una formación de imagen, es decir, cuando se produce una propagación no homogénea de las gotas y una formación descontrolada de gotas grandes y pequeñas, después del curado debe resultar sencillo eliminar la imagen "desprendida" del receptor de tinta.

50

4. Prueba de etiquetas

Se aplicó sobre la muestra una etiqueta Monti con número de artículo 167155. A partir de los siguientes criterios se realizó una evaluación.

55

Criterios:

- = es posible retirar la etiqueta fácilmente,
- + = la etiqueta se pega bien a la muestra y resulta complicado retirarla.

60

No debe ser posible sobreponer una etiqueta con la información personalizada, por ejemplo, la fotografía de una persona, en un documento de identificación. Si la etiqueta no se adhiere al documento de identificación debido a sus propiedades antiadherentes, esta superposición es detectada inmediatamente por la autoridad encargada de comprobar el documento de identificación.

65

EJEMPLO 1

El siguiente ejemplo demuestra que se puede eliminar la posibilidad de escribir o sobreponer una etiqueta en tarjetas de identificación usando un agente antiadherente en la capa exterior de un segundo líquido curable aplicado sobre una capa de un primer líquido curable.

Según la Tabla 1, se prepararon tres muestras comparativas COMP-1 a COMP-3 y una muestra de la invención INV-1.

Tabla 1

Muestra	Primer líquido curable	Segundo líquido curable
COMP-1	No	No
COMP-2	Sí	No
COMP-3	No	Sí
INV-1	Sí	Sí

Preparación de la muestra comparativa COMP-1

En primer lugar, se preparó una dispersión A mezclando los ingredientes de la Tabla 2.

Tabla 2

Ingrediente	Cantidad en g
SIPERNAT™ 570	18,70
POVAL™ R-3109	2,70
CAT-FLOC™ T2	1,70
Broxan	0,03
Ácido cítrico	0,03
Agua	55,14

A continuación se utilizó la dispersión A para preparar una composición receptora de tinta según la Tabla 3.

Tabla 3

Ingrediente	Cantidad en g
Dispersión A	78,30
VINNAPAS™ EP1	9,90
CAT-FLOC™ T2	0,40
Bromuro de cetiltrimetilamonio	2,00
Agua	9,40

La composición receptora de tinta preparada de esta manera se utilizó para recubrir el soporte de sustrato transparente AGFA PET con una cobertura de 100 g/m² y se secó con aire.

Después del secado, la capa receptora de tinta se imprimió con una impresora de inyección de tinta EPSON PHOTO STYLUS™ R800 con varios conjuntos de información personal almacenada digitalmente para obtener la muestra comparativa COMP-1.

Preparación de la muestra comparativa COMP-2

La muestra comparativa COMP-1 se recubrió con un primer líquido curable LIQ-1 sin agente antiadherente y con la composición que se indica en la Tabla 4.

Tabla 4

Ingrediente	Cantidad en g
SR506D™ 570	124,87
Actilane™ 411	74,33
Ebecryl™ 11	53,51
Ebecryl™ 1039	39,73
Irgacure™ 500	14,87
Perenol™ S Konz	2,70

5 Con el primer líquido curable LIQ-1 se recubrió la muestra comparativa COMP-1 utilizando un aplicador de barra BRAIVE con una barra espiral de 50 µm. El receptor de tinta pasó a ser totalmente transparente tras la penetración del primer líquido curable en el receptor de tinta. La capa recubierta se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D de 240 W/cm) que introdujo las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 33,5 cm/seg para obtener la muestra comparativa COMP-2. Para obtener un curado completo fueron necesarias dos pasadas.

Preparación de la muestra de la invención INV-1

15 En el sector de los circuitos impresos, las máscaras fotográficas con un patrón de circuito se denominan fotoherramientas. La empresa 3M ha desarrollado una solución de recubrimiento, SCOTCHGARD™ Phototool Protector, capaz de gestionar los arañazos y la abrasión, que constituyen un grave problema para las fotoherramientas. Los autores de la presente patente han descubierto que esta solución sin disolventes y de baja viscosidad contiene el agente antiadherente polimerizable gamma-glicidoxipropil-trimetoxisilano y que es posible inyectar esta solución. La solución presentaba una viscosidad de 11,4 mPa.s a 25 °C y una tensión superficial de 23,6 mN/m.

20 La solución de SCOTCHGARD™ Phototool Protector se inyectó sobre la muestra comparativa COMP-2 con una impresora de inyección de tinta fabricada ad hoc equipada con un cabezal de impresión :UPH de AGFA. Se utilizó una resolución de 360x360 dpi para imprimir a 8 gpp (gotas por punto), siendo 1 gpp equivalente a un volumen de gota de 3 pL.

25 La muestra recubierta por chorro se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D de 240 W/cm) que introdujo las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 33,5 cm/seg para obtener la muestra de la invención INV-1.

30 Preparación de la muestra comparativa COMP-3

La solución de SCOTCHGARD™ Phototool Protector se inyectó también sobre la muestra comparativa COMP-1 con la impresora de inyección de tinta fabricada *ad hoc* equipada con un cabezal de impresión :UPH de AGFA. Se utilizó una resolución de 360x360 dpi para imprimir a 8 gpp .

35 La muestra recubierta por chorro se curó utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D de 240 W/cm) que introdujo las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 33,5 cm/seg para obtener la muestra comparativa COMP-3.

40 Resultados y evaluación

Se comprobó la adhesión y las posibilidades de falsificación de las muestras comparativas COMP-1 a COMP-3 y la muestra de la invención INV-1. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

45 Tabla 5

Muestra	Adhesión	Prueba de escritura y borrado				Prueba de impresión	Prueba de etiquetas
		Bolígrafo 1	Bolígrafo 2	Bolígrafo 3	Bolígrafo 4		
COMP-1	NO ACEPTABLE	6	6	6	6	+	+
COMP-2	ACEPTABLE	6	6	6	6	+	+

Muestra	Adhesión	Prueba de escritura y borrado				Prueba de	Prueba de
COMP-3	NO ACEPTABLE	6	5	6	6	+	(+)
INV-1	ACEPTABLE	1	1	1	1	-	-

De la Tabla 5 se desprende que es necesario contar con un primer líquido curable antes de inyectar el segundo líquido curable que contiene el agente antiadherente para poder obtener un documento de identificación a prueba de manipulaciones. En la muestra comparativa COMP-3, se prescindió del primer líquido curable y se observó que la capa receptora de tinta recubierta de COMP-1 no solo se tornó opaca sino que dejó de adherirse al soporte al aplicar el líquido curable que contenía el agente antiadherente. Por ello, resultó difícil evaluar la superposición de etiquetas.

Asimismo, la Tabla 5 indica que, además de no poder escribir o sobreponer etiquetas, tampoco era posible imprimir una tinta de inyección curable por radiación sobre la muestra de la invención INV-1 con el objetivo de obtener una nueva capa que contuviese información falsificada sobre la capa exterior.

Se obtuvieron los mismos resultados con una impresora de inyección de tinta EPSON PHOTO STYLUS™ R300 con tintas de inyección basadas en tintes en lugar de con una impresora de inyección de tinta EPSON PHOTO STYLUS™ R800 con tintas de inyección pigmentadas.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la cantidad de agente antiadherente que debe contener el segundo líquido curable para formar la capa exterior con el objetivo de obtener documentos de identificación protegidos.

La solución de SCOTCHGARD™ Phototool Protector contiene alrededor del 60% en peso de gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano como agente antiadherente, no contiene colorantes y contiene hexafluoroantimonato de trifenilsulfonio como fotoiniciador catiónico. La solución de SCOTCHGARD™ Phototool Protector se disolvió añadiendo el monómero monofuncional Actilane™ 411 según se indica en la Tabla 6 y se utilizó para preparar las muestras de la invención INV-2 a INV-4 y la muestra comparativa COMP-4 de la misma manera en la que se preparó la muestra de la invención INV-1 en el EJEMPLO 1.

Tabla 6

Muestra	Solución de SCOTCHGARD™ Phototool Protector	Monómero diluyente Actilane™ 411	Cantidad del agente antiadherente
INV-1	100% en peso	0% en peso	> 0% en peso
INV-2	80% en peso	20% en peso	> 48% en peso
INV-3	60% en peso	40% en peso	> 36% en peso
INV-4	40% en peso	60% en peso	> 24% en peso
COMP-4	20% en peso	80% en peso	> 12% en peso

Resultados y evaluación

Se comprobó la adhesión y las posibilidades de falsificación de las muestras comparativas COMP-2 y COMP-4 y las muestras de la invención INV-1 a INV-4 de la misma manera que en el EJEMPLO 1. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

Muestra	Cantidad de agente antiadherente	Adhesión	Prueba de escritura y borrado				Prueba de etiquetas
			Bolí-grafo 1	Bolí-grafo 2	Bolí-grafo 3	Bolí-grafo 4	
COMP-1	NO ACEPTABLE	NO ACEPTABLE	6	6	6	6	+
COMP-2	ACEPTABLE	ACEPTABLE	6	6	6	6	+
COMP-3	NO ACEPTABLE	NO	6	5	6	6	(+)

ES 2 386 555 T3

Muestra	Cantidad de	Adhesión	Prueba de escritura y borrado				Prueba de
		ACEPTABLE					
INV-1	ACEPTABLE	ACEPTABLE	1	1	1	1	-

De la Tabla 7 se desprende que los segundos líquidos curables que contienen un 24% en peso o más del agente antiadherente dan como resultado muestras protegidas frente a falsificaciones.

- 5 Se obtuvieron los mismos resultados con una impresora de inyección de tinta EPSON PHOTO STYLUS™ R300 con tintas de inyección basadas en tintes en lugar de con una impresora de inyección de tinta EPSON PHOTO STYLUS™ R800 con tintas de inyección pigmentadas.

REIVINDICACIONES

1. Un método de impresión por inyección que comprende, por orden, las siguientes etapas :
 - a) proporcionar un receptor de tinta que comprende una imagen aplicada sobre dicho receptor,
 - b) formar una capa de un primer líquido curable sobre el receptor de tinta y curar la capa, y
 - c1) proyectar, conforme a una segunda imagen, una capa exterior de un segundo líquido curable sobre la capa curada del primer líquido curable, o
 - c2) formar una capa exterior de un segundo líquido curable sobre la capa curada del primer líquido curable y recubrir al menos parcialmente dicha imagen,
 caracterizado por el hecho de que el segundo líquido curable contiene un agente antiadherente que no se encuentra en el primer líquido curable, y que el agente antiadherente del segundo líquido curable se utiliza en una cantidad de entre el 20% en peso y el 99,6% en peso con respecto al peso total del segundo líquido curable.
2. El método de impresión por inyección de la reivindicación 1, en el que el receptor de tinta que comprende una imagen aplicada sobre ello es un documento de identificación o una representación gráfica.
3. El método de impresión por inyección de la reivindicación 1 o 2, en el que el primer líquido curable es una tinta de impresión por inyección curable de un conjunto de tintas de impresión por inyección de color curables utilizado para proyectar una parte de la imagen sobre un receptor de tinta para con el fin de obtener el receptor de tinta que comprende una imagen aplicada sobre ello.
4. El método de impresión por inyección de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente antiadherente es un compuesto polimerizable modificado con silicona o un compuesto polimerizable fluorado.
5. El método de impresión por inyección de la reivindicación 4, en el que el agente antiadherente se selecciona de entre el grupo que consiste en (met)acrilatos modificados con silicona, (met)acrilatos fluorados, etilenos fluorados y compuestos de silano epoxi-funcional.
6. El método de impresión por inyección de la reivindicación 5, en el que el compuesto de silano epoxi-funcional se selecciona de entre el grupo que consiste en gamma-glicidoxipropil-trimetoxisilano, gamma-glicidoxipropil-trietoxisilano, beta-glicidoxietil-trimetoxisilano, gamma-(3,4-epoxiciclohexil)propil-trimetoxisilano y beta-(3,4-epoxiciclohexil)etil-trimetoxisilano.
7. El método de impresión por inyección de la reivindicación 5, en el que el compuesto polimerizable fluorado se selecciona de entre el grupo que consiste en 2,2,2-trifluoroetil- α -fluoroacrilato (TFEFA), 2,2,2-trifluoroetil-metacrilato (TFEMA), 2,2,3,3-tetrafluoropropil- α -fluoroacrilato (TFPFA), 2,2,3,3-tetrafluoropropil-metacrilato (TFPMA), 2,2,3,3,3-pentafluoropropil- α -fluoroacrilato (PFPFA), 2,2,3,3,3-pentafluoropropil-metacrilato (PFPMA), 1H,1H-perfluoro-n-octil-acrilato, 1H,1H-perfluoro-n-decil-acrilato, 1H,1H-perfluoro-n-octil-metacrilato, 1H,1H-perfluoro-n-decil-metacrilato, 1H,1H,6H,6H-perfluoro-1,6-hexanodiol-diacrilato, 1H,1H,6H,6H-perfluoro-1,6-hexanodiol-dimetacrilato, $C_8F_{17}CH_2CH_2OCH_2CH_2-OOC-CH=CH_2$ y $C_8F_{17}CH_2CH_2OCH_2CH_2-OOC-C(CH_3)=CH_2$.
8. El método de impresión por inyección de la reivindicación 1 que comprende la etapa de d) curar la capa exterior, en el que la capa exterior curada contiene un agente antiadherente polimérico que se selecciona de entre el grupo que consiste en un polímero de dimetilsiloxano, un copolímero de dimetilsiloxano, un poliéter modificado con dimetilsiloxano, un poliéster modificado con dimetilsiloxano, un copolímero de siliconaglicol, politetrafluoroetileno, copolímeros de etileno fluorado, perfluoro(alquilviniléter) y fluoruro de polivinilideno.
9. Un conjunto de líquidos curables para impresión por inyección de tinta que comprende un primer líquido curable y un segundo líquido curable, caracterizado por el hecho de que el primer líquido curable es una tinta de impresión por inyección curable que comprende un colorante y que el segundo líquido curable contiene un agente antiadherente que no se encuentra en el primer líquido curable, y que el agente antiadherente del segundo líquido curable se utiliza en una cantidad de entre el 20% en peso y el 99,6% en peso con respecto al peso total del segundo líquido curable.
10. El conjunto de líquidos curables para impresión por inyección de tinta de la reivindicación 9, en el que el segundo líquido curable es una tinta de impresión por inyección curable que comprende un colorante.
11. El conjunto de líquidos curables para impresión por inyección de tinta de la reivindicación 9, en el que el agente antiadherente es un compuesto polimerizable modificado con silicona o un compuesto polimerizable fluorado.
12. El conjunto de líquidos curables para impresión por inyección de tinta de la reivindicación 11, en el que el agente antiadherente se selecciona de entre el grupo que consiste en (met)acrilatos modificados con silicona, (met)acrilatos fluorados, etilenos fluorados y compuestos de silano epoxi-funcional

- 5
13. El conjunto de líquidos curables para impresión por inyección de tinta de la reivindicación 12, en el que el compuesto de silano epoxi-funcional se selecciona de entre el grupo que consiste en gamma-glicidoxipropil-trimetoxisilano, gamma-glicidoxipropil-trietoxisilano, beta-glicidoxietil-trimetoxisilano, gamma-(3,4-epoxiciclohexil)propil-trimetoxisilano y beta-(3,4-epoxiciclohexil)etil-trimetoxisilano.
- 10
14. El conjunto de líquidos curables para impresión por inyección de tinta de la reivindicación 13, en el que el compuesto polimerizable fluorado se selecciona de entre el grupo que consiste en 2,2,2-trifluoroetil- α -fluoroacrilato (TFEFA), 2,2,2-trifluoroetil-metacrilato (TFEMA), 2,2,3,3-tetrafluoropropil- α -fluoroacrilato (TFPFA), 2,2,3,3-tetrafluoropropil-metacrilato (TFPMA), 2,2,3,3,3-pentafluoropropil- α -fluoroacrilato (PFPFA), 2,2,3,3,3-pentafluoropropil-metacrilato (PFPMA), 1H,1H-perfluoro-n-octil-acrilato, 1H,1H-perfluoro-n-decil-acrilato, 1H,1H-perfluoro-n-octil-metacrilato, 1H,1H-perfluoro-n-decil-metacrilato, 1H,1H,6H,6H-perfluoro-1,6-hexanodiol-diacrilato, 1H,1H,6H,6H-perfluoro-1,6-hexanodiol-dimetacrilato, $C_8F_{17}CH_2CH_2OCH_2CH_2-OOC-CH=CH_2$ y $C_8F_{17}CH_2CH_2OCH_2CH_2-OOC-C(CH_3)=CH_2$.
- 15
15. El conjunto de líquidos curables para impresión por inyección de tinta de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en el que al menos uno de los líquidos curables contiene al menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en un compuesto fluorescente, un compuesto fosforescente, un compuesto termocrómico, un compuesto iridiscente y una partícula magnética.