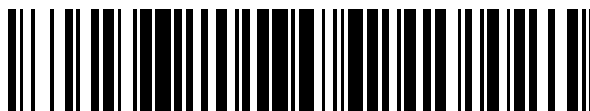


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 883**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/02** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2010** **E 10714879 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2015** **EP 2417207**

54 Título: **Tinta de impresión por calcografía magnética clara**

30 Prioridad:

**09.04.2009 WO PCT/IB2009/005227**

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

**23.02.2016**

73 Titular/es:

**SICPA HOLDING SA (50.0%)**  
**Avenue de Florissant 41**  
**1008 Prilly, CH y**  
**BANK OF CANADA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KRUEGER, JESSICA;**  
**DEGOTT, PIERRE;**  
**DESPLAND, CLAUDE-ALAIN;**  
**REINHARD, CHRISTINE y**  
**FIRTH, ANDREA V.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 560 883 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

Tinta de impresión por calcografía magnética clara

### CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se refiere a documentos de seguridad tales como billetes de banco, pasaportes o tarjetas, y se refiere particularmente a una nueva composición de tinta de impresión por calcografía que comprende un pigmento magnético claro.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 La tinta magnética se ha utilizado desde hace mucho tiempo en el campo de la impresión de billetes de banco, para conferir a la moneda impresa un elemento de seguridad adicional encubierto. Características impresas con tinta magnética se prestan por sí mismas, así como para la autenticación mecánica, dado que el magnetismo puede ser fácilmente detectado por medios electrónicos.

- 15 Ejemplos para el uso de características de moneda magnéticas se describen en los documentos US 3.599.153 y US 3.618.765. Las características de moneda magnéticas se aplican preferiblemente a través del proceso de impresión por "calcografía en plancha de cobre", que es capaz de depositar una cantidad suficientemente elevada de material magnético en el papel con el fin de permitir su detección y detección.

La impresión de billetes de banco se caracteriza por el uso del proceso de impresión por "calcografía en plancha de cobre" (proceso de impresión rotativa mediante matriz de acero grabada), que constituye un elemento de seguridad por sí mismo y proporciona al documento impreso un tacto distinto.

- 20 En la impresión rotativa mediante troquel de acero grabado, un cilindro de grabado rotatorio que porta el patrón o imagen a imprimir, es suministrado con tinta por uno o más cilindros de entintado del molde, mediante el cual un patrón de tintas de diferente color es transferido al cilindro de impresión. Después del entintado, cualquier exceso de tinta sobre la superficie plana del cilindro de impresión es limpiado por un cilindro de limpieza rotatorio cubierto por un "plastisol".

- 25 La tinta restante en el grabado del cilindro de impresión es transferida bajo presión al sustrato a imprimir, que puede ser papel o material plástico en forma de hoja o banda. Durante el proceso de impresión se aplica alta presión entre el cilindro grabado y el sustrato a imprimir, provocando la deformación (estampado en relieve) de este último. Este proceso de impresión a alta presión resulta en el toque característico de un billete de banco.

Debido a las características únicas del proceso de impresión por calcografía rotativo y de las máquinas de impresión correspondientes, las tintas utilizadas en este proceso de impresión deben ser formuladas de forma específica.

- 30 Las tintas de calcografía se caracterizan por su consistencia pastosa; en general la viscosidad de las tintas de calcografía para el proceso de impresión rotativa mediante matriz de acero grabada está comprendido dentro de 1 a 15 Pa.s, más específicamente dentro de 3 a 8 Pa.s a 40°C a una velocidad de cizalla de 1000 s<sup>-1</sup>. Las tintas de calcografía se caracterizan también por su elevado contenido en sólidos, típicamente de más de 50% en peso.

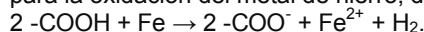
- 35 Un problema particular con el que se topa con tintas de calcografía magnéticas es su aspecto generalmente bastante oscuro y, por lo tanto, su limitada gama de colores accesibles, debido al color oscuro de los pigmentos magnéticos conocidos: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que tiene un color pardo rojizo; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que es negro; o materiales ferríticos, que son de un color gris oscuro en su mayoría. Pigmentos de tonalidad más clara tales como el hierro metálico magnético blando también aparecen de color gris en una tinta. El color oscuro de los pigmentos magnéticos conocidos no permite la formulación de tintas que tengan colores claros tales como naranja, amarillo o blanco y, por lo tanto, limita la libertad para la realización de diseños artísticos utilizando tintas magnéticas. Pigmentos magnéticos claros y tintas  
40 de calcografía que comprenden dichos pigmentos son, por lo tanto, muy deseables, ya que permitirían diseños impresos magnéticos en cualquier tono deseado. Las tintas de calcografía magnéticas actualmente disponibles no permiten una integración flexible en diseños de los billetes de banco de colores, en cuanto a color, cobertura de la superficie y ubicación.

5 El documento EP 1 650 042 A1 describe una tinta de impresión por calcografía que comprende un pigmento en escamas magnético, que lleva en cada lado una secuencia de capas de interferencia generadoras de color. Las tintas del documento EP 1 650 042 tienen la ventaja de que se pueden realizar tintas de colores vivos mediante el uso de partículas magnéticas que tienen estos recubrimientos de color de interferencia vivos. Las partículas de pigmento del documento EP 1 650 042 no son, sin embargo, resistentes a la corrosión, debido a la exposición, en los bordes de las escamas, de capas de metal de las escamas al medio de tinta.

10 Una tinta de impresión para la impresión de documentos por el método de impresión con matriz de acero grabado comprende, además del pigmento, otros sólidos de tinta formadores de impresión que contienen componentes oleorresinosos; al menos un disolvente orgánico volátil a evaporar durante o después de la impresión; y una composición tensioactiva hidrofílica macromolecular formadora de película en sustitución total o parcial de dichos componentes oleorresinosos, en combinación o no con tensioactivos de bajo peso molecular. La cantidad de dichos disolventes orgánicos volátiles es menor que aproximadamente 15% en peso del peso total de la tinta de impresión. La composición tensioactiva hidrofílica macromolecular se selecciona preferiblemente de sustancias aniónicas que son las sales de grupos ácido carboxílico, fosfónico o sulfónico en dichas macromoléculas con metales o aminas.

15 Las tintas de calcografía en plancha de cobre comprenden típicamente una cantidad significativa de tensioactivo macromolecular o de bajo peso molecular, realizado como una resina carboxílica parcialmente neutralizada, con el fin de i) fomentar la adherencia de la tinta al sustrato de impresión celulósico, y ii) para permitir una fácil limpieza del cilindro de limpieza, utilizando una disolución de tensioactivo de base acuosa. Estos tensioactivos son generalmente especies que portan funciones ácidas, parcialmente neutralizados con bases orgánicas o inorgánicas, con un índice de acidez remanente. La composición de tensioactivo hidrofílico macromolecular se selecciona preferiblemente de sustancias aniónicas que son las sales de grupos ácido carboxílico, fosfónico o sulfónico parcialmente neutralizados en dichas macromoléculas con metales o aminas. Tintas de impresión por calcografía para este proceso de impresión se han descrito en los documentos EP 0 340 163 B1 y EP 0 432 093 B1. Alternativamente, las tintas de calcografía también pueden contener entidades que portan grupos de carácter ácido no neutralizados que sólo son neutralizados cuando se ponen en contacto con la disolución de limpieza de carácter básico tal como para permitir la limpieza del cilindro de limpieza.

30 Por otra parte, estos componentes de la tinta de calcografía de carácter ácido o parcialmente neutralizados son una causa frecuente para la corrosión de pigmentos, en particular pigmentos metálicos tales como polvos de bronce. Se sabe que polvo de hierro carbonilo magnético blando, p. ej., no es estable en una resina carboxílica que contiene tinta de calcografía. La resina carboxílica parcialmente neutralizada suministra, en particular, por una parte, protones para la oxidación del metal de hierro, de acuerdo con la ecuación:



Por otro lado, también actúa como un agente complejante/solubilizante para el ion  $\text{Fe}^{2+}$  liberado en el medio de tinta, impidiendo que forme una capa protectora de óxido en el metal de hierro:  $\text{Fe}^{2+} + n \text{-COO}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{COO})_n]^{(n-2)-}$

35 Esta solubilización del hierro oxidado libera continuamente la superficie de metal para su posterior ataque. El metal disuelto, por otro lado, aumenta la viscosidad de la tinta hasta alcanzar un punto en el que este último ya no es imprimible. Tintas de calcografía que comprenden pigmento de hierro metálico, por tanto, tienden a tener una vida útil disminuida. Una tinta de calcografía que contiene hierro magnético con una mayor vida útil sería muy apreciada por el impresor.

40 El documento EP 1 854 852 describe una composición de revestimiento para producir imágenes inducidas magnéticamente, conteniendo dicha composición un vehículo de tinta y pigmento de interferencia magnéticamente orientable y ópticamente variable. El pigmento son partículas de pigmento magnético en forma de plaquetas o de escamas que portan un recubrimiento de interferencia óptico.

45 Por lo tanto, existe una necesidad de tintas de impresión de calcografía magnéticas que no muestren los inconvenientes de la técnica anterior. Por consiguiente, es un objeto de la presente invención responder a esta necesidad.

### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

50 Se ha encontrado, sorprendentemente, que es posible formular tintas de calcografía magnéticas que tengan un tono claro, permitiendo así que producir tintas que tengan cualquier tono deseado, si el color oscuro intrínseco de la partícula de pigmento magnético está enmascarado por un recubrimiento especial de la partícula. El recubrimiento debe ser seleccionado para ello con el fin de modificar el aspecto óptico gris o pardo de otro modo oscuro de la partícula de pigmento a preferiblemente un color de brillante metálico a blanco. Además, se ha encontrado que

determinados tipos de pigmentos de hierro magnético blando ("hierro carbonilo"), que no son estables en un medio de tinta de calcografía que contiene resina carboxílica se vuelven compatibles con este tipo de medio de tinta por dicho recubrimiento de la partícula de pigmento, de manera que las tintas de calcografía descritas en esta memoria tienen también una vida útil mucho mayor. También se ha encontrado que se recubrimientos múltiples de una partícula magnética permiten conferir a la partícula magnética casi cualquier deseado "color del cuerpo", de modo que permiten una gran gama de color y otras funcionalidades ópticas de las tintas magnéticas correspondientes.

Por lo tanto, la presente invención describe una tinta para el proceso de impresión con matriz de acero grabado que tiene una viscosidad a 40°C entre 3 Pa.s y 15 Pa.s, preferiblemente de 5 a 10 Pa.s, y que comprende un aglutinante orgánico polimérico que contiene un grupo carboxílico y partículas de pigmento magnético, caracterizada por que dicha partícula de pigmento magnético comprende un material de núcleo magnético seleccionado de hierro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que está rodeado (recubierto) por al menos una capa de otro material.

El material de núcleo magnético preferido es una partícula de hierro carbonilo. Hierro carbonilo es un polvo gris hierro magnético blando, preparado mediante la descomposición térmica de pentacarbonilo de hierro. Consiste en micro-partículas esféricas de diámetro típicamente del orden de 1 a 10  $\mu\text{m}$ . Hierro de carbonilo se puede obtener por BASF y otros proveedores, y se utiliza en electrónica (núcleos magnéticos para bobinas de alta frecuencia), en pulvimetalurgia, en revestimientos furtivos, en los fluidos magneto-reológicos, así como en aplicaciones farmacéuticas. "Magnética blanda" significa que la partícula tiene una remanencia magnética aproximadamente cero.

El material del núcleo magnético de acuerdo con la presente invención se selecciona de hierro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . El más preferido es una partícula de hierro carbonilo.

La capa de recubrimiento que rodea al material del núcleo magnético es preferiblemente de dióxido de titanio. Un revestimiento de este tipo se puede aplicar a través de un proceso de revestimiento en húmedo tal como se describe en el documento EP 1 630 207 A1. El dióxido de titanio es un material inerte, que es completamente insoluble en el medio de tinta que contiene la resina carboxílica. Dióxido de titanio también se puede aplicar a través de un proceso de deposición química de vapor (CVD) en lecho fluido, tal como se describe en el documento US 5.118.529. El dióxido de titanio es un material de alto índice de refracción ( $n = 1,9$ ) que, cuando se aplica en el espesor de un cuarto de  $\lambda$  (65 nm a 500 nm de longitud de onda) exhibe una fuerte reflexión de la luz incidente, que confiere a la partícula revestida de esta forma una aspecto claro.

La forma del material del núcleo magnético utilizado en la presente invención incluye cuerpos isotrópicos tales como una esfera, y formas casi esféricas, así como poliedros y cuerpos aciculares tales como los obtenidos por cristalización. También es útil un polvo que tiene forma de partículas irregulares tal como la que se obtiene moliendo un material.

En una realización preferida, el material del núcleo magnético de acuerdo con la presente invención está rodeado por al menos dos capas de otros materiales; la segunda capa se elige de modo que confiera a la partícula propiedades ópticas particulares.

Un material de la capa segunda preferido es plata; tal como se puede depositar sobre las partículas pre-recubiertas utilizando un método químico húmedo de acuerdo con el documento EP 1 630 207. Las partículas resultantes tienen un tono (luminoso) muy claro y permiten la formulación de una tinta magnética clara.

La primera y la segunda capas se pueden elegir, en cuanto a su material y espesor, tal como para producir cooperativamente un efecto óptico buscado, junto con el material del núcleo. De esta forma la partícula puede ser diseñada para que exhiba una alta reflectancia, una absorción espectralmente selectiva, o el color dependiente del ángulo. Para lograr una alta reflectancia, la segunda capa es preferiblemente de aluminio o de plata, y tiene un espesor tal como para producir una reflexión aproximadamente total. Un grosor de capa preferido oscila entre 5 y 40 nm.

Para lograr la absorción espectralmente selectiva, la primera capa es de un material de alto índice de refracción, tal como  $\text{TiO}_2$ , y tiene un espesor de múltiples semiondas de una longitud de onda de diseño, y la segunda capa es una capa semi-transparente, p. ej. de Cr o Ni, que tiene un espesor del orden de 5 nm.

Para lograr el color dependiente del ángulo, la primera capa es de un material de bajo índice de refracción tal como  $\text{SiO}_2$ , y tiene un espesor de un múltiplo de semiondas de un diseño de longitud de onda, y la segunda capa es una capa semi-transparente, p. ej., de Cr o Ni, de un espesor del orden de 5 nm.

Todavía en otra realización, dicho material de núcleo magnético está rodeado por al menos tres capas de otros materiales. La tercera capa puede ser una capa protectora, p. ej., hecha de un polímero, de  $\text{TiO}_2$ , o de otro material adecuado, para proteger adicionalmente la segunda capa de la corrosión, y para preservar así su función óptica.

5 De acuerdo con la presente invención, los materiales que rodean al material de núcleo magnético pueden, por lo tanto, seleccionarse independientemente entre el grupo de materiales orgánicos y el grupo de materiales inorgánicos.

De acuerdo con una realización preferida, el grupo de materiales orgánicos se selecciona de los poliacrilatos, en particular poli(metacrilato de metilo) (PMMA), los poliestirenos, parileno, 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano (TMP). En una realización más preferida, los materiales orgánicos son PMMA y/o TMP.

10 De acuerdo con una realización preferida, el grupo de materiales inorgánicos consiste en los metales aluminio, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro, y sus aleaciones, los monóxidos dieléctricos de magnesio y zinc, los sesquióxidos dieléctricos de aluminio, itrio, y los lantánidos, los dióxidos dieléctricos de silicio, titanio, zirconio y cerio, y los monosulfuros dieléctricos de zinc y calcio.

15 En una realización más preferida, los materiales inorgánicos se seleccionan cada uno independientemente de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y plata. En una realización más preferida, cada uno de los materiales inorgánicos se selecciona independientemente de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y plata. En otra realización preferida, el material inorgánico se selecciona de  $\text{TiO}_2$  y plata. En una realización aún más preferida, el material inorgánico se selecciona entre  $\text{SiO}_2$  y plata.

20 En una realización particularmente preferida, la partícula de núcleo magnético es rodeada primero por una capa de plata, seguida por capas adicionales, cada una de las cuales se selecciona independientemente de materiales orgánicos y/o materiales inorgánicos tal como se ha descrito arriba. En esta realización, la partícula de núcleo magnético se selecciona preferiblemente de hierro,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y/o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , incluso más preferiblemente de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y la primera capa que rodea el núcleo de metal es plata y capas adicionales se seleccionan de materiales inorgánicos tal como se ha descrito arriba.

25 En otra realización particularmente preferida de la presente invención, la capa más externa que rodea a la partícula de núcleo magnético es de plata, y otra u otras capas entre la partícula de núcleo magnético y la capa de plata se seleccionan cada una independientemente de materiales orgánicos y/o materiales inorgánicos tal como se describió arriba. En una realización más preferida, la partícula de núcleo magnético se selecciona de hierro,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y/o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , más preferiblemente de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y/o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y la capa más exterior que rodea el núcleo es de plata y otras capas entre el núcleo y la capa de plata se seleccionan de materiales inorgánicos tal como se describió arriba. Un ejemplo de dicha partícula de pigmento magnético es una partícula de hierro recubierta con una primera capa de  $\text{TiO}_2$  y con una  
30 segunda capa de plata.

Todos los procesos de deposición (físicos y/o químicos) adecuados pueden utilizarse para depositar las capas orgánicas y/o inorgánicas sobre el material de núcleo magnético. Como ejemplos no limitantes para el proceso de revestimiento se mencionan: deposición química de vapor (CVD) y recubrimiento químico en húmedo. En el caso de  
35 formar una película de material orgánico (película de resina), se puede hacer uso de un método en el que los materiales de núcleo magnético se dispersan en una fase líquida y se forma una película de resina sobre las partículas mediante polimerización en emulsión (método de polimerización en fase líquida), o de un método en el que se forma la película en una fase de vapor (CVD) (PVD), o de todavía otros métodos conocidos por el experto en la técnica.

40 La partícula de pigmento magnético resultante puede, por lo tanto, ser una mono-partícula recubierta, pero también puede ser una partícula de aglomerado. En una realización más preferida, la partícula de pigmento magnético es de forma esférica.

El tamaño de la partícula de pigmento magnético recubierta de acuerdo con la presente invención está entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 30  $\mu\text{m}$ , tal como para que sea adecuado para el proceso de impresión por calcografía, en el que generalmente el  
45 espesor de la capa de tinta depositada es del orden de 30  $\mu\text{m}$ . De acuerdo con la presente invención, el tamaño de la partícula es preferiblemente entre 1 y 20  $\mu\text{m}$ , lo más preferiblemente entre 5 y 10  $\mu\text{m}$ .

La tinta de acuerdo con la presente invención contiene 3 a 70% en peso de dichas partículas de pigmento magnético, basado en el peso total de la composición de tinta, preferiblemente 10 a 50% en peso, lo más preferiblemente 20 a 40% en peso. Estas concentraciones de partículas de pigmento magnético proporcionan un  
50 nivel eficiente de detección de la señal magnética.

Se pueden obtener interesantes propiedades de pigmentos suplementarios a través de la deposición de una capa más externa apropiada sobre la partícula de pigmento, tal como propiedades de humectación de la superficie y propiedades de dispersión, que son útiles durante la fabricación de la tinta y confieren a ésta un comportamiento estable durante el almacenamiento y durante el proceso de impresión.

5 Una ventaja adicional de la presente invención es que el pigmento material de núcleo magnético recubierto que contiene tintas de calcografía magnéticas es estable en el tiempo, a pesar del hecho de que la resina de tinta tiene restos de ácido en su composición que atacarían metales puros o parcialmente recubiertos tal como el hierro carbonilo. Las partículas de pigmento magnético de acuerdo con la presente invención, que tiene un programa de núcleo magnético recubierto, muestran incluso una excelente resistencia a la corrosión en medios de tinta  
10 formadores de un complejo de ácido y metal. La partícula de pigmento de acuerdo con la invención no causa complicaciones ni impone requisitos especiales para el formulador de la tinta en su fabricación industrial, en comparación con las tintas de calcografía convencionales.

Las múltiples capas que rodean el material del núcleo magnético, solas o en combinación, se pueden utilizar para conferir a la partícula de pigmento propiedades ópticas particulares en el IR visible y/o en el IR cercano, elegidas de elevada reflectancia especular o difusa, absorción o reflexión espectralmente selectiva y absorción o reflexión  
15 dependiente del ángulo.

Una característica particularmente interesante, obtenible por la superposición de múltiples capas alrededor de un material de núcleo magnético es la reflexión espectralmente selectiva (color). Por lo tanto, al superponer  
20 alternativamente recubrimientos que tienen diferentes índices de refracción en la superficie del material del núcleo magnético, con espesores elegidos de manera que el producto del índice de refracción de la sustancia que constituye la película y el espesor de la película corresponde a una cuarta parte de una longitud de onda de diseño en el intervalo óptico (200 nm a 2500 nm), entonces la luz de la longitud de onda de diseño se refleja debido a la interferencia múltiple en las capas límite ópticas (reflexión de Fresnel).

Un recubrimiento múltiple también se puede utilizar para producir una partícula de pigmento magnético que refleja la luz y que tiene un aspecto blanco, al recubrir un material de núcleo magnético, que puede ser de un metal magnético, p. ej., hierro, cobalto, níquel, una aleación magnética, p. ej., Alnico,  $\text{SmCo}_5$   $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , o un polvo de óxido de hierro, formando sobre ello una capa de un metal de alta reflectancia tal como plata o aluminio como un primer recubrimiento, además de formar sobre ello una capa de un óxido que tiene un índice de refracción bajo tal  
25 como dióxido de silicio ( $n = 1,45$ ) como un segundo recubrimiento, con un espesor tal que el producto del índice de refracción del óxido y el espesor del segundo recubrimiento es una cuarta parte de una primera longitud de onda de diseño de la luz visible, y formando finalmente sobre ello una capa de un óxido de alto índice de refracción tal como óxido de zirconio ( $n = 1,97$ ) como un tercer recubrimiento, en un espesor tal que el producto del índice de refracción del material y el espesor del tercer recubrimiento es una cuarta parte de un segundo diseño longitud de onda de la luz visible; siendo preferiblemente la primera y segunda longitud de onda de igual diseño.

35 El uso de partículas magnéticas de interferencia recubiertas en una tinta de calcografía presenta varias ventajas en comparación con el uso de partículas magnéticas sin recubrimiento en el mismo tipo de tinta. En primer lugar, los materiales magnéticos por su cuenta son en su mayoría de color oscuro o intensamente coloreados, lo cual tiene un impacto negativo sobre los posibles colores de las tintas de imprenta realizables y, por lo tanto, las características magnéticas de colores que se pueden imprimir mediante el proceso de impresión por calcografía. La presencia de  
40 múltiples capas de acuerdo con la invención alrededor del material de núcleo magnético de la partícula no sólo proporciona una posibilidad de modificar el color natural del pigmento, sino que, además, confiere nuevas propiedades tales como un color inusual propio, p. ej., propiedades de color azul o magenta, o incluso iridiscentes o de color cambiante, así como características ópticas ocultas en el intervalo espectral del infrarrojo.

45 En una realización particularmente preferida, la tinta de calcografía comprende pigmento magnético de acuerdo con la invención, en donde dicho pigmento magnético se elige para que tenga una luminosidad aparente  $L^*$  superior a 60 de acuerdo con la escala CIELAB (1976), preferiblemente mayor que 75, lo más preferiblemente mayor que 80.

En una realización preferida adicional de la presente invención, la tinta tiene una reflectancia IR difusa entre 800 y 1000 nm - que es superior a 60%.

50 Otro objeto de la presente invención es un documento de seguridad, en particular un billete de banco, que porta, al menos en parte, una tinta tal como se describe arriba.

Otro objeto de la presente invención es un documento de seguridad, en particular billete de banco, documento de identificación, que porta una construcción en capas que comprende al menos una capa de color que contiene partículas de pigmento magnético que comprenden un material de núcleo magnético que está rodeado por al menos una capa de otro material.

5 Una realización adicional de la invención es un documento de seguridad que comprende una tinta de acuerdo con la presente invención impresa con una plancha de calcografía que tiene zonas de diferente profundidad de grabado, de modo que resulten zonas impresas de diferentes niveles de señal magnética. Esta particularidad es útil para conferir otro nivel de seguridad al documento.

10 Una realización adicional de la invención es un documento de seguridad que comprende una tinta de acuerdo con la presente invención, impreso en combinación con una tinta del mismo color pero que no presenta propiedades magnéticas. Esta tinta se utiliza en combinación con una tinta de la presente invención puede ser, además, transparente al IR o absorbente de IR en algún lugar en el intervalo de longitudes de onda de 700 nm a 2500 nm tal como se describe en el documento EP 790 701 B1.

15 Otro objeto de la invención es el uso de una tinta de acuerdo con la presente invención para el proceso de impresión mediante matriz de acero grabada para la impresión de un documento de seguridad tal como un billete de banco, un pasaporte, un cheque, un vale, una tarjeta ID o de transacción, un sello, una etiqueta.

El documento de seguridad de acuerdo con la presente invención se obtiene mediante el procedimiento que comprende la etapa de aplicar una tinta de acuerdo con la presente invención sobre un documento por medio del proceso de impresión mediante matriz de acero grabada.

20 La tinta de impresión de acuerdo con la presente invención podría también ser formulada para que fuese curable por energía, p. ej., fuese capaz de ser curada por luz UV o radiación EB (haz de electrones), y típicamente incluye un aglutinante que comprende uno o más oligómeros y/o monómeros reactivos. Formulaciones correspondientes se conocen en la técnica y se pueden encontrar en libros de texto convencionales tales como la serie "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", publicado en 7 volúmenes en 1997-1998 por John Wiley & Sons, en asociación con SITA Technology Limited.

25 Oligómeros adecuados (también conocidos como prepolímeros) incluyen acrilatos epoxídicos, aceites acrilados, acrilatos de uretano, acrilatos de poliéster, acrilatos de silicona, aminas acriladas y resinas acrílicas saturadas. Más detalles y ejemplos se dan en "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", Volumen II: Prepolymers and Reactive Diluents, compilado por G Webster.

30 Debido a la alta viscosidad de la mayoría de los oligómeros, se requieren a menudo diluyentes para reducir la viscosidad global de la tinta de curado por energía o formulación de revestimiento, con el fin de ayudar a la formulación de la tinta y a la impresión. Los diluyentes pueden incluir disolventes orgánicos comunes, agua o monómeros "reactivos" que, tras el curado, se incorporan en la película. Monómeros reactivos se eligen típicamente de acrilatos o metacrilatos, y pueden ser monofuncionales o multifuncionales. Ejemplos de monómeros multifuncionales incluirían acrilatos o metacrilatos de poliéster, acrilatos o metacrilatos de poliol y acrilatos o metacrilatos de poliéter.

35 En el caso de las tintas a ser curadas por radiación UV, es habitualmente necesario incluir también al menos un fotoiniciador para iniciar la reacción de curado de los oligómeros y monómeros reactivos tras la exposición a radiación UV o visible de onda corta.

40 Ejemplos de fotoiniciadores útiles se pueden encontrar en los libros de texto convencionales tal como "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", Volumen III, "Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Polymerisation" 2ª edición, por J.V. Crivello y K. Dietliker, compilado por G. Bradley y publicado en 1998 por John Wiley & Sons, en asociación con SITA Technology Limited. También puede ser ventajoso incluir un sensibilizador en unión con el fotoiniciador con el fin de lograr un curado eficiente.

45 La tinta de acuerdo con la presente invención también puede contener aproximadamente 1 a 5%, basado en el peso de la tinta acabada, de una cera, con el fin de mejorar la resistencia al desgaste. Ceras adecuadas incluyen ceras de carnauba, ceras de montana, ceras de politetrafluoro-etileno, ceras de polietileno, ceras de Fischer-Tropsch, fluidos de silicona y mezclas de los mismos.

Otros aditivos pueden incorporarse en la tinta, incluyendo pero no limitados a reactivos adhesivos, reactivos antiespumantes, reactivos de nivelación, reactivos de flujo, antioxidantes, absorbentes de ultravioleta, retardantes de la llama, etc.

5 Las tintas de la presente invención se pueden utilizar en una prensa de calcografía estándar equipada con lámparas de UV, y la temperatura preferida de la placa está en el intervalo de entre 40°C y 80°C. Las condiciones de curado para las tintas UV son conocidas por el experto en la técnica.

10 La invención se ilustra ahora adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitativos. Los porcentajes son en peso. Los expertos en la técnica reconocerán que son posibles muchas variaciones dentro del espíritu y alcance de estos ejemplos, que pretenden ser definidos por las siguientes reivindicaciones y sus equivalentes en el que todos los términos se entienden en su sentido más amplio razonable, a menos que se indique lo contrario.

**Ejemplos:**

Descripción general

15 Para cada uno de los ejemplos, las tintas se han preparado mezclando los componentes de la fórmula listada más adelante, a excepción de los secadores, juntos, y realizando 3 pasajes en un molino de tres rodillos SDY300 (uno a 8 bares y 2 a 16 bares). Los secadores se añadieron al fin y se mezclaron durante 15 minutos en, y la tinta acabada se desgasificó bajo vacío.

La viscosidad se midió en un reómetro rotacional Haake Rotovisco 1 a 1000s-1 y 40°C y se ajustó con el disolvente si es necesario.

Para la pigmentación de las tintas para el Ejemplo 1 de los siguientes pigmentos de color se puede utilizar:

20	Blanco	C.I. Pigmento Blanco 6
	Amarillo	C.I. Pigmento Amarillo 13
	Rojo	C.I. Pigmento Rojo 170
	Verde	C.I. Pigmento Verde 7
	Azul	C.I. Pigmento Azul 15: 3
25	Violeta	C.I. Pigmento Violeta 23

Proceso para el recubrimiento de material del núcleo de metal (óxido de hierro):

1. Recubrimiento de Plata:

30 Partículas de óxido de hierro recubierto de plata se obtuvieron mediante la dispersión de 70 g de óxido de hierro en 280 ml de agua destilada y la adición gota a gota de una disolución de nitrato de plata (una mezcla de 140 ml de hidróxido de amonio (28%), 720 ml de nitrato de plata (8,7%) y 140 ml de hidróxido de amonio (28%)) a 70°C bajo agitación vigorosa. Después de una hora adicional de agitación continua a 70°C, se añadieron rápidamente 280 ml de una disolución de D-glucosa (28%). El precipitado amarillo obtenido se dejó enfriar con agitación, se filtró, se lavó con agua destilada y finalmente se secó a 80°C durante aproximadamente 16 h.

2. Recubrimiento con SiO<sub>2</sub>:

35 Las partículas de óxido de hierro recubiertas de plata, así obtenidas, se recubrieron adicionalmente con SiO<sub>2</sub> mediante la dispersión del pigmento correspondiente y 165 g de polivinilpirrolidona (PVP K10) en una mezcla de 600 ml de agua destilada, 3 l de hidróxido de amonio al 28% y 4,78 l de 1-propanol durante una hora. Después de la adición de 650 ml de tetraetoxisilano (TEOS) la mezcla se agitó durante la noche a 150 rpm (durante aproximadamente 16 h) a temperatura ambiente. A continuación, la suspensión se filtró y el sólido resultante se lavó con 2 l de agua destilada, agitando constantemente el filtrado. El sólido resultante se secó al aire durante 5 h. El producto resultante se secó adicionalmente en una estufa a 80°C durante aproximadamente 16 h.

40



3. Recubrimiento con TiO<sub>2</sub>

5 Hierro recubierto con TiO<sub>2</sub> se preparó mediante la dispersión de 4 g de hierro en una disolución de 100 ml de etanol anhidro que contiene 60 µl de un agente tensioactivo no iónico tal como Lutensol 0,4 M (BASF). Después de 15 min de agitación a fondo se añadieron de una vez 120 µl de isopropóxido de titanio (TTIP). La reacción se agitó durante 2 h bajo una atmósfera inerte y durante una noche al aire.

Ejemplo 1: Pigmento de Hierro recubierto con Plata y TiO<sub>2</sub>.

Tinta de calcografía alimentada a hoja de secado oxidativo magnética de tonalidad pálida para el proceso de impresión por calcografía en plancha de cobre de limpieza con agua

Composición	%
Resina alquídica larga en aceite, diluida en un aceite de alto punto de ebullición (hasta un contenido en sólidos de 80%)	14
Aducto de aceite de tung alquilfenólico diluido en un aceite de alto punto de ebullición (hasta un contenido en sólidos de 80%)	6
Tensioactivo macromolecular según se describe en el documento US 4.966.628	20
Pigmento de hierro recubierto	9
Pigmento de color	6
Dióxido de titanio	2
Cera fluorada	2
Cera de carnauba	5
Talco	1,5
Aceite vegetal y ésteres de ácidos grasos	2,5
Aceite mineral	3
Carbonato de calcio (greda natural)	26,5
Secador multi-metales (sales octoato de cobalto, manganeso y zirconio diluidas con un aceite mineral de alto punto de ebullición hasta un contenido en sólidos de 80%)	2,5

10 Las tintas obtenidas de este modo se imprimieron en una prensa de calcografía estándar sobre papel de billete de banco en forma de un patrón que comprende colores visibles y características magnéticas encubiertas. De esta manera, los patrones magnéticos, útiles para el procesamiento mecánico de moneda, podrían realizarse en completa independencia del aspecto visible del documento.

15 Para comparación se prepararon tintas similares basadas en un pigmento de hierro no recubierto convencional. Con el fin de obtener el mismo tono con un pigmento de hierro convencional, la concentración de pigmento hubo de ser reducida a 20-50% del valor original (dependiendo del color de la tinta visible) al tiempo que se aumentaba la concentración de dióxido de titanio a la cantidad máxima posible de 15%.

Por otra parte, la diferencia en el tono visible entre una tinta de color naranja en base a un pigmento de hierro recubierto y no recubierto que tiene una misma señal magnética se demuestra en las Figuras 1a y 1b. La imagen IR correspondiente (filtro de 850 nm) se da en la Figura 1c.

20 Ejemplo 2: Pigmentos de óxidos de Hierro recubiertos con Plata y SiO<sub>2</sub>.

Tinta de calcografía alimentada a hoja de secado oxidativo magnética dura de tonalidad pálida para el proceso de impresión por calcografía en plancha de cobre de limpieza con agua

Composición	%
Resina alquídica larga en aceite	7,5
Resina alquilfenólica modificada con aceite de tung en disolvente de tinta 6/9 (S.I.C.)	16
Producto de adición de aceite de tung y resina fenólica modificada con ácido maleico en un aceite mineral de alto punto de ebullición (PKWF 28/31)	25
Cera de polietileno (p.f. 130°C)	1,5
Carbonato de calcio (greda natural)	13
Pigmento de hierro recubierto	15
Pigmento de color	6
Disolvente de tinta 6/9 (S.I.C.)	6
Secador de Octoato de Cobalto (11% de metal)	0,1
Secador de Octoato de Manganeso (10% de metal)	0,1

La viscosidad de la tinta se ajustó con "Disolvente de Tinta 6/9" (Shell Industrial Chemicals) a un valor entre 5 y 10 Pa.s a 40°C.

- 5 Para comparación se prepararon tintas similares basadas en un pigmento de óxido de hierro no recubierto convencional. Con el fin de obtener el mismo tono con un pigmento magnético convencional, la concentración de pigmento magnético hubo de ser reducida a 10-40% del valor original (dependiendo del color de la tinta visible) al tiempo que se aumentaba la concentración de dióxido de titanio a la cantidad máxima posible de 15%.

Ejemplo 3: Pigmento de Hierro recubiertos con Plata y TiO<sub>2</sub>.

- 10 Tinta de calcografía alimentada a hoja de secado oxidativo magnética blanda de tonalidad pálida para el proceso de impresión por calcografía en plancha de cobre de limpieza con agua con picos de absorción IR específicos

Composición	%
Resina alquídica larga en aceite	7,5
Resina alquifénolica modificada con aceite de tung en disolvente de tinta 6/9 (S.I.C.)	16
Producto de adición de aceite de tung y resina fenólica modificada con ácido maleico en un aceite mineral de alto punto de ebullición (PKWF 28/31)	25
Cera de polietileno (p.f. 130°C)	1,5
Carbonato de calcio (greda natural)	28,65
Pigmento de hierro recubierto	10
Pigmento de color	5
Hexadeca-(3-etoxiotiolenolato)-ftalocianato de zinc (II)	0,15
Disolvente de tinta 6/9 (S.I.C.)	6
Secador de Octoato de Cobalto (11% de metal)	0,1
Secador de Octoato de Manganeso (10% de metal)	0,1

La viscosidad de la tinta se ajustó con "Disolvente de Tinta 6/9" (Shell Industrial Chemicals) a un valor entre 5 y 10 Pa.s a 40°C.

- 15 Por fines de comparación se preparó una tinta magnética de tono claro con y sin absorbedor de IR. La Figura 2 compara los espectros IR de reflexión de las tintas correspondientes. Esto demuestra que el pigmento de hierro recubierto no sólo permite el uso de una gama de colores de tinta visible más grande. También se pueden agregar características IR especiales, dado que el pigmento en sí no contribuye significativamente a la absorción IR de la tinta.

Ejemplo 4: Misma composición que los ejemplos 1 y 3 recubierto adicionalmente con SiO<sub>2</sub>.

- 20 Formulación de tinta de calcografía de secado oxidativo magnética blanda de tonalidad pálida para el proceso de impresión por calcografía en plancha de cobre de limpieza con agua

- 25 Los pigmentos preparados para los ejemplos 1 y 3 se recubrieron adicionalmente con SiO<sub>2</sub> mediante la dispersión de los pigmentos correspondientes en 15 ml de etanol anhidro bajo agitación mecánica de alta velocidad. En una primera etapa se añadió de una vez una disolución de 1 ml de TEOS en 15 ml de etanol. A continuación, se añadieron 0,11 ml de agua destilada en 5 ml de etanol anhidro. Las manipulaciones se realizaron bajo una atmósfera inerte. La suspensión se agitó durante otras 6 h, y después el precipitado se filtró y se secó en vacío.

Una tinta de calcografía con contenido en agua y sin intercalación se fabrica de acuerdo con la siguiente fórmula:

Composición	%
Resina alquídica larga en aceite, diluida en un aceite de alto punto de ebullición (hasta un contenido en sólidos de 80%)	10
Aducto de aceite de tung alquifénolico diluido en un aceite de alto punto de ebullición (hasta un contenido en sólidos de 80%)	8
Tensioactivo macromolecular según se describe en el documento US 4.966.628	15
Sal sódica de aceite de ricino sulfonatado en agua (contenido en sólidos 60%)	2
Cera de polietileno micronizada	2
Pigmento de hierro recubierto	9

## ES 2 560 883 T3

Pigmento de color	6
Aceite mineral de alto punto de ebullición	3
Carbonato de calcio	28
Secador multi-metales (sales octoato de cobalto, manganeso y zirconio diluidas con un aceite mineral de alto punto de ebullición hasta un contenido en sólidos de 80%)	2
Agua desionizada espesada con un éter de celulosa (MC o sod-CMC. al 2,5% a 3%)	15

\* El éter de celulosa se eligió entre el grupo de metilcelulosa (MC) y/o carboximetilcelulosa sódica (sod-CMC) y se utilizó tal como se describe por C. Baker, The Book and Paper Group Annual, vol. 1 (1982)

5 Los secadores y el agua se agregaron al final y se mezclaron durante 15 minutos y la tinta terminada se desgasificó bajo vacío. La viscosidad de la tinta se ajustó a 10 Pa•s a 40°C.

Para la obtención de tintas de colores correspondientes, pero sin la característica magnética, el pigmento magnético fue reemplazado por la misma cantidad en peso de carbonato de calcio. Tintas magnéticas y no magnéticas se imprimieron tal como se describe. No se observó diferencia alguna en el tono de las dos tintas.

**REIVINDICACIONES**

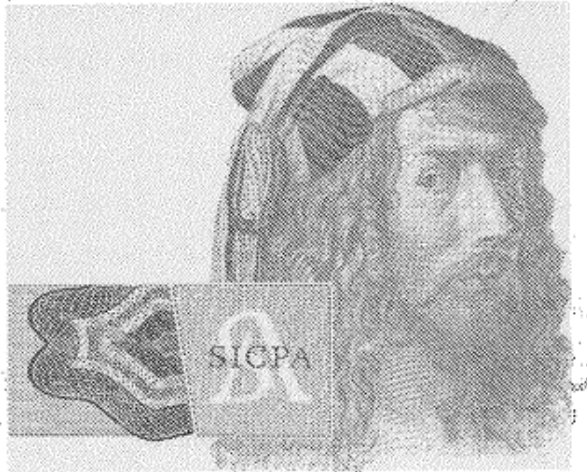
- 5 1. Tinta para el proceso de impresión con matriz de acero grabado que tiene una viscosidad a 40°C entre 3 Pa.s y 15 Pa.s, preferiblemente de 5 a 10 Pa.s, y que comprende un aglutinante orgánico polimérico que contiene grupos carboxílicos y partículas de pigmento magnético, caracterizada por que dicha partícula de pigmento magnético comprende un material de núcleo magnético seleccionado de hierro,  $Fe_2O_3$  y  $Fe_3O_4$  que está rodeado por al menos una capa de otro material.
2. Tinta de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho material de núcleo magnético está rodeado por al menos dos capas de otros materiales.
- 10 3. Tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, en donde dicho material de núcleo magnético está rodeado por al menos tres capas de otros materiales.
4. Tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las capas circundantes, individualmente o en combinación, confieren a las partículas de pigmento magnético propiedades de superficie y propiedades de dispersión.
- 15 5. Tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde las capas circundantes del material de núcleo magnético son cada una, independientemente, el resultado de un proceso elegido de Deposición Química de Vapor (CVD) y Recubrimiento en Húmedo.
- 20 6. Tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde las capas circundantes, individualmente o en combinación, confieren a las partículas de pigmento propiedades ópticas en el IR visible y/o en el IR cercano, elegidas de elevada reflectancia especular o difusa, absorción o reflexión espectralmente selectiva y absorción o reflexión dependiente del ángulo.
7. Tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el tamaño de las partículas de pigmento magnético oscila entre 0,1  $\mu m$  y 30  $\mu m$ , preferiblemente entre 1 y 20  $\mu m$ , más preferiblemente entre 5 y 10  $\mu m$ .
8. Tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde las partículas de pigmento magnético son de forma esférica.
- 25 9. Tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde las capas que rodean al material de núcleo magnético se seleccionan del grupo de materiales orgánicos y al grupo de materiales inorgánicos.
10. Tinta de acuerdo con la reivindicación 9, en donde dicho material orgánico se selecciona del grupo que consiste en los poliacrilatos, en particular PMMA, los poliestirenos, parileno, 3-metacril-oxipropil-trimetoxisilano.
- 30 11. Tinta de acuerdo con la reivindicación 9, en donde dicho material inorgánico se selecciona del grupo que consiste en los metales aluminio, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro, y sus aleaciones, los monóxidos dieléctricos de magnesio y zinc, los sesquióxidos dieléctricos de aluminio, itrio, y los lantánidos, los dióxidos dieléctricos de silicio, titanio, zirconio y cerio, y los monosulfuros dieléctricos de zinc y calcio.
- 35 12. Tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que contiene 3 a 70% en peso de dichas partículas de pigmento magnético, basado en el peso total de la composición de tinta, preferiblemente 10 a 50% en peso, lo más preferiblemente 20 a 40% en peso.
13. Tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que dicho pigmento magnético tiene una luminosidad aparente  $L^*$  superior a 60 de acuerdo con la escala CIELAB (1976), preferiblemente mayor que 75, lo más preferiblemente mayor que 80.
- 40 14. Tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, que tiene una reflectancia IR difusa entre 800 y 1000 nm, que es superior a 60%.
15. Uso de una tinta para el proceso de impresión mediante matriz de acero grabada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, para la impresión de un documento de seguridad tal como un billete de banco, un pasaporte, un cheque, un vale, una tarjeta ID o de transacción, un sello, una etiqueta.

16. Un documento de seguridad, en particular un billete de banco, que porta, al menos en parte, una tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14.
- 5 17. Documento de seguridad de acuerdo con la reivindicación 16 que porta una tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, impreso con una placa de calcografía que tiene zonas de diferente profundidad de grabado, de modo que resulten zonas impresas de diferentes niveles de señal magnética.
18. Documento de seguridad de acuerdo con la reivindicación 16 que porta una tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, impreso en combinación con otra tinta de calcografía que tiene el mismo color pero que no exhibe propiedades magnéticas.
- 10 19. Procedimiento de fabricar un documento de seguridad de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, que comprende la etapa de aplicar una tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 sobre dicho documento por medio de un proceso de impresión mediante matriz de acero grabada.

**Figura 1**

**Fig. 1a**

Lado izquierdo:  
Tinta de color naranja basada  
en pigmento de hierro  
magnético blando suave  
convencional  
Lado derecho:  
Misma tinta que en el lado  
izquierdo, pero con pigmento  
de hierro recubierto



**Fig. 1b**

Mismas tintas que en 1.a, pero  
transformadas en la escala de  
grises



**Fig. 1c**

Respuesta IR (filtro 850 nm)  
de tintas descritas en 1.a

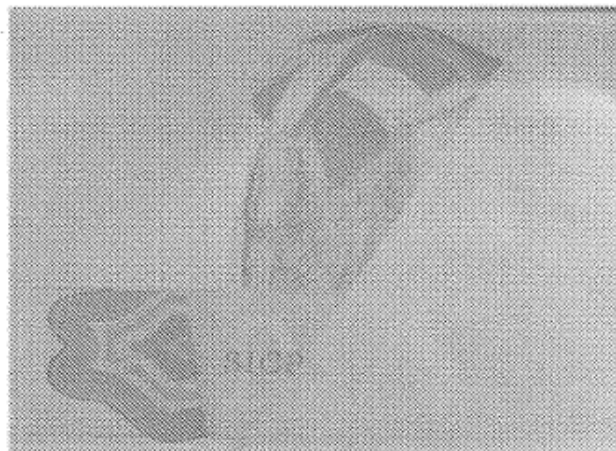


Figura 2:

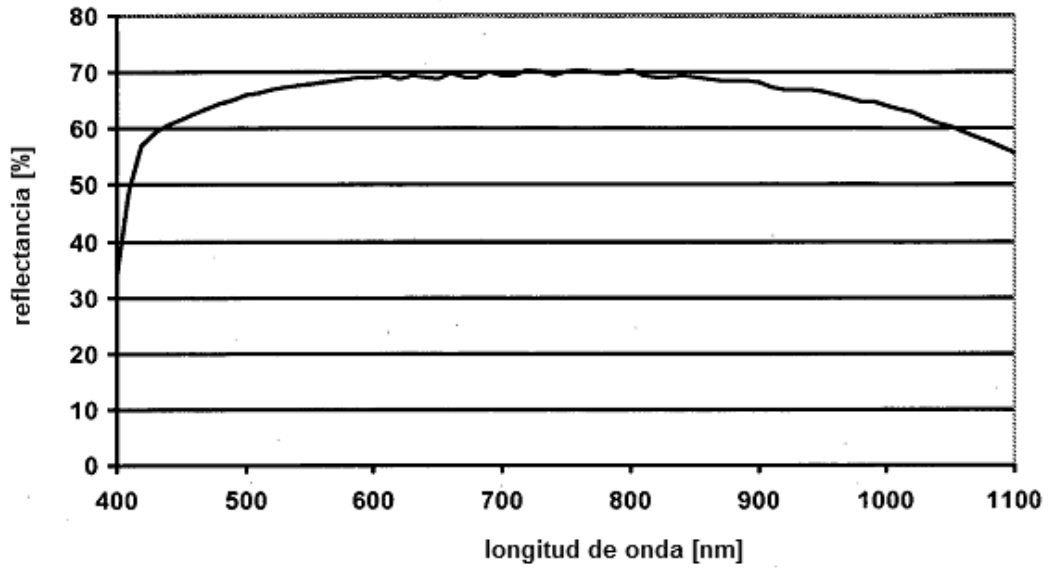


Fig. 2a: Respuesta IR de tinta de calcografía magnética transparente

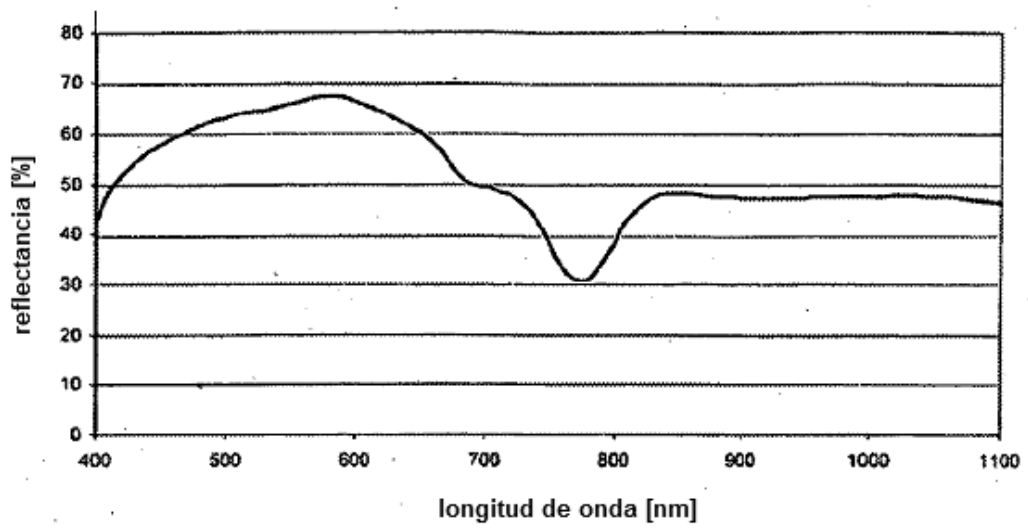


Fig. 2b: Respuesta IR de tinta de calcografía magnética transparente con picos de absorción IR específicos adicionales

**Figura 3:**

Ejemplo de una aplicación en un billete de banco

