

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 246**

51 Int. Cl.:

**C09D 171/00** (2006.01)

**B41M 7/02** (2006.01)

**B41M 7/00** (2006.01)

**B42D 15/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2013 PCT/EP2013/069769**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14067715**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2013 E 13766303 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2912125**

54 Título: **Recubrimientos protectores para documentos de seguridad**

30 Prioridad:

**29.10.2012 EP 12190376**

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

**30.05.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VEYA, PATRICK y  
GARNIER, JEAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 614 246 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

Recubrimientos protectores para documentos de seguridad

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de la protección de documentos de seguridad, en particular billetes de banco, contra una influencia perjudicial prematura de la suciedad y/o la humedad por el uso y el paso del tiempo.

Antecedentes de la invención

10 Con la mejora constante de la calidad de las fotocopias e impresiones en color y en un intento de proteger documentos de seguridad tales como billetes de banco, documentos de valor o tarjetas de crédito, pasajes o tarjetas para el transporte, estampillas de pago de impuestos y etiquetas de productos contra la falsificación, reproducción ilegal o falsificada, ha sido la práctica convencional incorporar diversos medios de seguridad en estos documentos. Ejemplos típicos de medios de seguridad incluyen hilos o bandas de seguridad, ventanas, fibras, banditas, láminas, calcomanías, hologramas, marcas de agua, tintas de seguridad que contienen pigmentos ópticamente variables, pigmentos de interferencia de película delgada magnéticos o magnetizables, partículas revestidas por interferencia, pigmentos termocrómicos, compuestos luminiscentes, absorbentes de infrarrojo, absorbentes de ultravioleta o compuestos magnéticos.

15 Se sabe que los materiales causantes de suciedad tales como la humedad o cualquier mugre afectan no sólo la apariencia sino también el comportamiento mecánico y, por lo tanto, la duración de los documentos de seguridad y, en particular, los billetes de banco. De hecho, la suciedad sigue siendo la principal razón para clasificar los billetes como impropios para la circulación, lo que conlleva al retiro de circulación y destrucción de los billetes de banco sucios. Además de la humedad y la suciedad, el sebo (secreción oleosa que consiste en grasa, queratina y materiales celulares), como por ejemplo el escualeno (lípido común producido por las células de la piel humana) y las proteínas son una importante fuente de contaminación y componentes de suciedad de los documentos de seguridad, en particular de los billetes de banco. De hecho, debido a la interacción con dedos humanos, se acumulan depósitos de huellas dactilares en la superficie del documento de seguridad y forman una capa de suciedad envejecida.

20 Ha sido una práctica proteger los documentos de seguridad con barnices. Con el objetivo de aumentar la durabilidad y la limpieza y, por lo tanto, el tiempo de vida en circulación de los documentos de seguridad, en particular los billetes, ha sido una práctica convencional proteger el documento de seguridad contra la suciedad, especialmente la humedad y la mugre, con un barniz protector para proporcionar un documento barnizado de protección. Además de la mayor durabilidad del documento en sí, la protección de la superficie de un billete de banco aumenta simultáneamente la durabilidad y la resistencia de las características de seguridad evidentes (es decir, visibles para el ojo humano sin ayuda) y encubiertos (es decir, visibles o detectables sólo con la ayuda de un instrumento).

25 Los barnices de protección consisten en una capa o capas o un recubrimiento o recubrimientos que hacen frente al entorno del documento. El barniz protector puede consistir en barnices de base acuosa o barnices curables por UV. La información sobre el barnizado de los billetes puede encontrarse, por ejemplo, en los siguientes documentos:

30 Tom Buitelaar, De Nederlandsche Bank NV, Amsterdam, Países Bajos, "Effects of Banknote vernishing", Currency Conference CSI, Sídney 1999;

35 Hans AM de Heij, De Nederlandsche Bank NV, Amsterdam, Países Bajos, "The design methodology of Dutch banknotes", 12º Simposio Internacional de IS&T/SPIE sobre formación de imágenes electrónicas, Técnicas de seguridad óptica y para impedir la falsificación III, San José, California, EE.UU. (27-28 de enero de 2000), Proceedings of SPIE vol. 3973, páginas 2 - 22;

40 Frank Wettstein, División Cash, Banco Nacional de Suiza, Berna y Hubert Lieb, Unidad Ambiental, Banco Nacional de Suiza, Zúrich, "Life cycle assessment (LCA) of Swiss banknotes", Boletín Trimestral 3/2000 del Banco Nacional de Suiza, septiembre de 2000;

45 Tom Buitelaar, De Nederlandsche Bank NV, Amsterdam, Países Bajos, "Circulation Fitness Management", Banknote 2003 Conference, Washington D.C., 3 de febrero de 2003;

"Bank of England Tests Durability in Circulation Trials", Currency News, marzo de 2012, vol. 10, No. 3, página 5.

El documento EP-B 0 256 170 describe un papel moneda impreso con tinta y recubierto con una capa protectora, en el que la tinta contiene 1-10% en peso de cera micronizada y el recubrimiento protector consiste en su mayor parte de éster o éter de celulosa.

El documento US 2002/0127339 describe un método para el terminado de hojas de papel impresas valiosas, que consiste en revestir parcial o totalmente las hojas con un barniz usado para aumentar la durabilidad de dichas hojas.

5 El documento WO 2002/094577 describe un papel de seguridad de larga vida que comprende un elemento de seguridad y una capa protectora con una superficie mate que está colocada en la región del elemento de seguridad. El papel de seguridad descrito comprende zonas rebajadas que pueden estar provistas de una capa lacada protectora de barniz brillante.

10 El documento US 2007/0017647 describe un papel de seguridad que tiene un sustrato liso proporcionado al menos parcialmente con una capa protectora repelente de suciedad para extender el tiempo de vida y conveniencia para la circulación. La capa protectora descrita comprende al menos dos capas de laca, estando formada una primera capa de laca inferior por una capa de laca de secada físicamente aplicada al sustrato y una segunda capa de laca superior que protege al sustrato de las influencias físicas y químicas.

El documento WO 2006/021856 describe un método para proteger billetes de banco y papeles de seguridad contra el desgaste prematuro debido a la manipulación que sufren y prolongando así su vida útil. El método descrito comprende una etapa de lacado que consiste en depositar una capa protectora sobre la superficie del documento de seguridad.

15 El documento WO 2008/054581 describe un documento de seguridad resistente a la suciedad y/o a la humedad y un método para producir dicho documento de seguridad. El método descrito emplea una prensa de formato u otro dispositivo similar para forzar una formulación resistente a la suciedad y/o a la humedad en los poros del sustrato y para eliminar el exceso de formulación de las superficies opuestas de los mismos.

20 El documento EP-B 1 932 678 describe un método para aplicar una capa protectora de parileno sobre documentos de seguridad, en particular billetes de banco, para aumentar su resistencia a la suciedad, humedad y daño mecánico.

El documento EP739923 describe una formulación protectora curable que comprende un polímero fluorado y un polímero de uretano. Dicho polímero fluorado es un producto de reacción de un fluoropolíéter terminado en dihidroxilo con un reactivo que puede ser un anhídrido o un isocianato o una halohidrina.

25 Considerando que los barnices protectores pueden comprender aditivos superficiales tales como por ejemplo compuestos polimerizables o aditivos poliméricos que consisten en siloxano o compuestos que contienen silicona para aumentar adicionalmente las propiedades contra la suciedad de los documentos de seguridad, en particular billetes de banco, que comprenden dichos barnices, los barnices protectores que son comúnmente usados pueden sufrir de una pobre repelencia al aceite, grasa o manteca, reduciendo así la durabilidad y vida media en circulación del documento de seguridad.

30 Sigue existiendo la necesidad de proporcionar un barniz protector de alta calidad que exhiba, cuando se aplique a un documento de seguridad, en particular un billete de banco, un mejor desempeño en circulación, en particular mejores características de liberación de suciedad y una mayor resistencia contra la influencia nociva prematura de la suciedad tras el uso y el paso del tiempo mediante el aumento de la repelencia al aceite, manteca o grasa y a la humedad/agua.

#### Resumen

35 Se ha encontrado sorprendentemente que los problemas antes mencionados pueden ser superados por barnices protectores curables por radiación que comprenden uno o más compuestos catiónicamente curables y uno o más compuestos de perfluoropolíéter terminados en dihidroxilo de la fórmula general  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_a-(\text{CF}_2\text{O})_b-\text{CF}_2-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_d-\text{OH}$

en donde a y b son independientemente números enteros en un intervalo entre 0 y 50, en donde  $a + b \geq 1$ , y

40 en donde c y d pueden ser iguales o diferentes y están en el intervalo de 1-20.

También se describen y reivindican en esta memoria documentos de seguridad que comprenden un sustrato y un recubrimiento curado por radiación elaborado a partir del barniz protector curado por radiación descrito en la presente memoria.

45 También se describen y reivindican en esta memoria procesos para elaborar un documento de seguridad y documentos de seguridad obtenidos a partir de los mismos. Los procedimientos comprenden a) una etapa de aplicación sobre un sustrato el barniz protector curado por radiación descrito en la presente memoria para formar un recubrimiento húmedo y b) una etapa de radiación para el curado de dicho barniz protector curable por radiación para formar un recubrimiento curado por radiación.

5 También se describen y reivindican en esta memoria los usos de uno o más compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo descritos en la presente memoria para la fabricación de un barniz protector curable por radiación descrito en la presente memoria y métodos para impartir resistencia a la suciedad a un documento de seguridad que comprende un sustrato, comprendiendo dicho método una etapa de aplicación del barniz protector curable por radiación descrito en la presente memoria sobre dicho sustrato y curar por radiación dicho barniz protector curable por radiación.

Los barnices protectores curables por radiación de acuerdo con la presente invención y los documentos de seguridad que comprenden dichos barnices presentan una combinación de características mejoradas contra la suciedad, en particular repelencia al agua/humedad y/o aceite, manteca o grasa, mejor desempeño contra la suciedad tras el uso, el paso del tiempo y la exposición al medio ambiente y mejores propiedades contra las huellas dactilares.

10 Descripción detallada

Las siguientes definiciones se utilizarán para interpretar el significado de los términos discutidos en la descripción y enumerados en las reivindicaciones.

Tal como se usa en la presente memoria, el artículo indefinido "uno" indica tanto uno como más de uno y no necesariamente limita su sustantivo referente al singular.

15 Tal como se usa en la presente memoria, el término "aproximadamente" significa que la cantidad o valor en cuestión puede ser el valor designado o algún otro valor alrededor del mismo. La frase pretende comunicar que valores similares dentro de un intervalo de  $\pm 5\%$  del valor indicado promueven resultados o efectos equivalentes de acuerdo con la invención.

20 Tal como se usa en la presente memoria, el término y/o significa que pueden estar presentes todos o sólo uno de los elementos de dicho grupo. Por ejemplo, "A y/o B" significa "únicamente A, o únicamente B, o tanto A como B".

25 Tal como se usa en la presente memoria, el término "barniz protector" se refiere a cualquier tipo de barniz, recubrimiento o material protector similar que puede ser aplicado sobre la superficie de un documento impreso mediante un procedimiento de impresión o recubrimiento y es capaz de proteger dicho documento contra la suciedad, proporcionando características contra la suciedad, en particular repelencia al agua/humedad, y/o aceite, manteca o grasa, mejor desempeño contra la suciedad tras el uso, el paso del tiempo y la exposición al medio ambiente y mejores propiedades contra huellas dactilares.

El término "composición" se refiere a cualquier composición que sea capaz de formar un recubrimiento o una capa sobre un sustrato sólido y que pueda ser aplicada preferiblemente pero no exclusivamente por un método de impresión.

30 El término "curado" o "curable" se refiere a procedimientos que incluyen el secado o solidificación, reacción o polimerización de la composición aplicada o barniz protector de tal manera que ya no se puede eliminar de la superficie sobre la cual se aplica. Ejemplos de mecanismos de curado comprenden curado físico (por ejemplo, eliminación de componentes volátiles tales como disolventes por calentamiento) y curado químico (por ejemplo entrecruzamiento de prepolímeros).

35 En la presente invención se describen barnices protectores curables por radiación que comprenden uno o más compuestos catiónicamente curables y uno o más compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo de la fórmula general  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c-\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_a-\text{CF}_2\text{O})_b-\text{CF}_2-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_d-\text{OH}$ , en donde a y b son independientemente números enteros en un intervalo entre 0 y 50, en donde  $a + b \geq 1$ , y en donde c y d pueden ser iguales o diferentes y están en el intervalo de 1-20, preferiblemente 1-10, y más preferiblemente 1-6. Los barnices protectores se preparan a partir de composiciones en la forma de un líquido o estado pastoso que es capaz de formar una capa o un recubrimiento sobre un sustrato sólido después del curado y/o endurecimiento. Los barnices protectores curables por radiación descritos en esta memoria son particularmente adecuados para proteger documentos de seguridad, en particular billetes de banco, contra la influencia nociva prematura de la suciedad y/o la humedad tras el uso y el paso del tiempo.

45 Los barnices protectores curables por radiación se pueden curados mediante radiación luz UV-visible (denominados en lo sucesivo como curables por UV-Vis) o por una radiación de haz de electrones (en lo sucesivo denominada como EB). El curado por radiación conduce ventajosamente a procedimientos de curado muy rápidos y por lo tanto disminuye drásticamente el tiempo de preparación de documentos de seguridad que comprenden barnices protectores curados por radiación. Las composiciones curables por radiación son conocidas en la técnica y se pueden encontrar en libros de texto estándar tales como la serie "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", publicada en 7 volúmenes en 1997-1998 por John Wiley & Sons en asociación con Sita Technology Limited.

50 Preferiblemente, los barnices protectores curables por radiación de acuerdo con la presente invención son barnices protectores curables por luz UV-Vis (en lo sucesivo denominados como barnices protectores curables por UV-Vis). Los

5 barnices protectores curables por radiación descritos en la presente memoria comprenden uno o más compuestos catiónicamente curables. Los compuestos catiónicamente curables son curados mediante mecanismos catiónicos que consisten en la activación por energía de uno o más fotoiniciadores que liberan especies catiónicas, tales como ácidos, que a su vez inician la polimerización del compuesto para formar un aglutinante. Preferiblemente, uno o más compuestos catiónicamente curables están presentes en el barniz protector curable por radiación en una cantidad de aproximadamente 70 hasta aproximadamente 90% en peso, estando los porcentajes en peso basados en el peso total del barniz protector curable por radiación.

10 Preferiblemente, uno o más compuestos catiónicamente curables se seleccionan del grupo que consiste en éteres vinílicos, éteres propenílicos, éteres cíclicos tales como epóxidos, oxetanos, tetrahidrofuranos, lactonas, tioéteres cíclicos, tioéteres vinílicos y propenílicos, compuestos que contienen grupos hidroxilo y mezclas de los mismos, preferiblemente compuestos catiónicamente curables seleccionados del grupo que consiste en éteres vinílicos, éteres propenílicos, éteres cíclicos tales como epóxidos, oxetanos, tetrahidrofuranos, lactonas y mezclas de los mismos.

15 Ejemplos típicos de epóxidos incluyen, sin limitación, éteres glicidílicos, éteres  $\beta$ -metil glicidílicos de dioles o polioles alifáticos o cicloalifáticos, éteres glicidílicos de difenoles y polifenoles, ésteres glicidílicos de fenoles polihídricos, ésteres de 1,4-butanodiol diglicidílicos de fenolformaldehído (por ejemplo, Novolak), ésteres diglicidílicos de resorcinol, ésteres alquilglicidílicos, éteres glicidílicos que comprenden copolímeros de ésteres acrílicos (por ejemplo, metacrilato de estireno-glicidílico o acrilato de metil metacrilato-glicidílico), resinas de éteres glicidílicos novolac líquidas y sólidas polifuncionales, éteres poliglicidílicos y éteres poli ( $\beta$ - metilglicidílicos), compuestos poli (N-glicidílicos), compuestos poli (S-glicidílicos), resinas epóxicas en las que los grupos glicidílicos o grupos  $\beta$ -metil glicidílicos están unidos a heteroátomos de diferentes tipos, ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos y ácidos policarboxílicos, monóxido de limoneno, aceite de soja epoxidado, y resinas epóxicas de bisfenol A y bisfenol F. Los ejemplos de epóxidos adecuados se describen, por ejemplo, en el documento EP-B 2 125 713. Los métodos para preparar epóxidos son bien conocidos en la técnica y no tienen que ser discutidos en este documento en forma detallada.

25 Los ejemplos adecuados de éteres vinílicos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos incluyen sin limitación compuestos que tienen al menos uno, preferiblemente al menos dos, grupos de éter vinílico en la molécula. Los ejemplos de éteres vinílicos preferidos incluyen, sin limitación, éter trietilenglicoldivinílico, éter 1,4-ciclohexanodimetanoldivinílico, éter 4-hidroxibutilvinílico, éter propenílico de carbonato de propileno, éter dodecilvinílico, éter terc-butilvinílico, éter terc-amilvinílico, éter ciclohexilvinílico, éter 2-etilhexilvinílico, éter etilenglicol monovinílico, éter butanodiol monovinílico, éter hexanodiol monovinílico, éter 1,4-ciclohexanodimetanol monovinílico, éter dietilenglicol monovinílico, éter etilenglicol divinílico, éter etilenglicolbutil vinílico, éter butano-1,4-diolvinílico, éter hexanodiol divinílico, éter dietilenglicol divinílico, éter trietilenglicol divinílico, éter trietilenglicol metilvinílico, éter trietaetilenglicol divinílico, éter pluriol-E-200 divinílico, (de BASF), éter politetrahidrofurano divinílico 290, éter trimetilolpropano trivinílico, éter dipropilenglicol divinílico, éter octadecil vinílico, éster metílico del ácido (4-ciclohexilmetileno)glutárico y éster del ácido (4-butoxi)isofáltico. Los métodos para preparar éteres vinílicos son bien conocidos en la técnica y no tienen que ser discutidos en esta memoria en forma detallada.

40 Los ejemplos de compuestos que contienen hidroxilo incluyen, sin limitación, polioles de poliéster tales como por ejemplo policaprolactonas o polioles de poliéster adipato, glicoles y polioles de poliéter, aceite de ricino, resinas vinílicas y acrílicas con la función hidroxilo, ésteres de celulosa, tales como acetato-butirato de celulosa y resinas fenoxilo. Otros ejemplos de compuestos catiónicamente curables adecuados se describen en los documentos EP-B 2 125 713 y EP-B 01 19 425. Los métodos para preparar compuestos que contienen grupos hidroxilo son bien conocidos en la técnica y no tienen que ser discutidos en la presente memoria en forma detallada.

45 Alternativamente, el aglutinante de los barnices protectores curables por radiación descritos en la presente memoria es un aglutinante híbrido y puede prepararse a partir de una mezcla de uno o más compuestos catiónicamente curables y uno o más compuestos curables por radicales, en donde los uno o más compuestos catiónicamente curables están preferiblemente presente en la mezcla en una cantidad de aproximadamente 85 hasta aproximadamente 95% en peso y los uno o más compuestos curables por radicales están preferiblemente presentes en la mezcla en una cantidad de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 15% en peso, estando los porcentajes en peso basados en el peso total de la mezcla de los uno o más compuestos catiónicamente curables y los uno o más compuestos curables por radicales. Preferiblemente, los uno o más compuestos catiónicamente curables y los uno o más compuestos curables por radicales están presentes en el barniz protector curable por radiación en una cantidad de aproximadamente 70 hasta aproximadamente 90% en peso, estando los porcentajes en peso basados en el peso total del barniz protector curable por radiación.

55 Los compuestos curables por radicales que se utilizan en dicho aglutinante híbrido de la presente invención son curados mediante mecanismos de radicales libres que consisten en la activación por energía de uno o más fotoiniciadores que liberan radicales libres que a su vez inician la polimerización para formar el aglutinante. Preferiblemente, los compuestos curables por radicales se seleccionan de (met)acrilatos, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste de epoxi (met)acrilatos, aceites (met)acrilados, (met)acrilatos de poliéster y poliéter, (met)acrilatos de uretano alifáticos o aromáticos, (met)acrilatos de silicona, (met)acrilatos acrílicos y mezclas de los mismos. El término "(met)acrilato" en el contexto de la presente invención se refiere al acrilato así como al metacrilato correspondiente. El

aglutinante de los barnices protectores curables por radiación descrito en esta memoria puede prepararse con éteres vinílicos adicionales y/o acrilatos monoméricos, sus equivalentes etoxilados y mezclas de los mismos. Los acrilatos monoméricos adecuados se pueden seleccionar del grupo que consiste de (met)acrilato de 2(2-etoxietoxi)etilo, (met)acrilato de 2-fenoxietilo, (met)acrilato de alquilo C12/C14, (met)acrilato de alquilo C16/C18, (met)acrilato de caprolactona, acrilato cíclico de trimetilolpropano formal, acrilato de nonilfenol etoxilado, (met)acrilato de isobornilo, acrilato de isodecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de octildecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de metoxi poli(etilenglicol), (met)acrilato de propilenglicol, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato alcoxilado, diacrilato de esterdiol, di(met)acrilato de bisfenol A etoxilado, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de triciclodecano dimetanol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado, tri(met)acrilato de glicerilo etoxilado, tri(met)acrilato de trimetilolpropano propoxilado, tri(met)acrilato de glicerilo propoxilado, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tri y tetra(met)acrilato de pentaeritritol etoxilado, tri(met) de pentaeritritol propoxilado, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, triacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxietilo), tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol y hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, así como mezclas de los mismos. Más preferiblemente, los uno o más diluyentes reactivos se seleccionan del grupo que consiste en acrilato de acrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de isodecilo, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol y sus equivalentes etoxilados así como sus mezclas. Aún más preferiblemente, los uno o más diluyentes reactivos se seleccionan del grupo que consiste de triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), triacrilato de pentaeritritol (PTA), diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA), diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA) y mezclas de los mismos y sus equivalentes etoxilados (triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de pentaeritritol etoxilado, diacrilato de tripropilenglicol etoxilado, diacrilato de dipropilenglicol etoxilado y diacrilato de hexanodiol etoxilado). Cuando están presentes, los acrilatos monoméricos están preferiblemente presentes en una cantidad de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 15% en peso, estando el porcentaje en peso basado en el peso total del barniz protector curable por radiación. Los (met)acrilatos adecuados para la presente invención y los métodos para su fabricación son bien conocidos en la técnica. Muchos (met)acrilatos están comercialmente disponibles.

El curado por UV-Vis de un monómero, oligómero o prepolímero requiere la presencia de uno o más fotoiniciadores y se puede conseguir de varias maneras. Como se conoce por los expertos en la técnica, los uno o más fotoiniciadores se seleccionan de acuerdo con sus espectros de absorción y se seleccionan para adaptarse a los espectros de emisión de la fuente de radiación. Dependiendo de los monómeros, oligómeros o prepolímeros usados para preparar el aglutinante comprendido en los barnices protectores curables por radiación descritos en la presente memoria, podrían usarse diferentes fotoiniciadores.

Ejemplos adecuados de fotoiniciadores catiónicos son conocidos por los expertos en la técnica e incluyen sin limitación sales de onio tales como sales orgánicas de yodonio (por ejemplo, sales de diaril yodonio), oxonio (por ejemplo sales de triariloxonio) y sales de sulfonio (por ejemplo, sales de triarilsulfonio).

Ejemplos adecuados de fotoiniciadores de radicales libres son conocidos por los expertos en la técnica e incluyen, sin limitación, acetofenonas, benzofenonas, alfa-aminocetonas, alfa-hidroxicetonas, óxidos de fosfina y derivados de óxido de fosfina y bencil-dimetil-cetales. Otros ejemplos de fotoiniciadores útiles se pueden encontrar en libros de texto estándar tales como "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", Volumen III, "Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Polymerization", 2ª edición, por JV Crivello & K. Dietliker, editado por G. Bradley y publicado en 1998 por John Wiley & Sons en asociación con SITA Technology Limited.

También puede ser ventajoso incluir un sensibilizador junto con uno o más fotoiniciadores para conseguir un curado eficaz. Ejemplos adecuados de fotosensibilizadores son conocidos por los expertos en la técnica e incluyen, sin limitación, isopropil-tioxantona (ITX), 1-cloro-2-propoxi-tioxantona (CPTX), 2-clorotioxantona (CTX) y 2,4-dietil tioxantona (DETX) y sus mezclas. Alternativamente, los fotosensibilizadores descritos en la presente memoria pueden usarse en una forma oligomérica o polimérica. Cuando están presentes, los uno o más fotosensibilizadores están preferiblemente presentes en una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 15% en peso, más preferiblemente aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5% en peso, estando los porcentajes en peso basados en el peso total de los barnices protectores curables por radiación.

Los uno o más fotoiniciadores comprendidos en los barnices protectores curables por radiación están preferiblemente presentes en una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 20% en peso, más preferiblemente aproximadamente 1 hasta aproximadamente 15% en peso, estando los porcentajes en peso basados en el peso total de los barnices protectores curables por radiación.

5 Alternativamente, se pueden usar composiciones de curado duales como aglutinantes del barniz de la presente invención; estas composiciones combinan mecanismos de secado térmico y curado por radiación. Típicamente, dichas composiciones son similares a las composiciones de curado por radiación, pero incluyen una parte volátil constituida por agua o por un disolvente. Estos constituyentes volátiles se evaporan primero usando aire caliente o secadores de IR, y después se aplica el secado UV para completar el proceso de endurecimiento. Una composición de curado dual adecuada se conoce en la técnica y no tiene que ser descrita en forma detallada en la presente memoria.

10 El barniz protector curable por radiación de acuerdo con la presente invención comprende como componente esencial uno o más compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo de la fórmula general  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c-\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_a-\text{CF}_2\text{O})_b-\text{CF}_2-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_d-\text{OH}$ , donde a y b son independientemente números enteros en un intervalo entre 0 y 50, en donde  $a + b \geq 1$  en donde c y d pueden ser iguales o diferentes y están en el intervalo de 1-20, preferiblemente 1-10, y más preferiblemente 1-6. Los uno o más compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo descritos en la presente invención están comprendidos preferiblemente en el barniz protector curable por radiación de acuerdo con la presente invención en una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5% en peso, más preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 4% en peso, estando basado el porcentaje en peso en el peso total del barniz protector curable por radiación.

20 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, los uno o más compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo se seleccionan del grupo de compuestos de la fórmula anterior, en la que  $a + b \geq 2$  e independientemente son números enteros en un intervalo entre 1 y 50, y en donde c y d pueden ser iguales o diferentes y están en el intervalo de 1-20, preferiblemente 1-10, y más preferiblemente 1-6. Estos compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo están disponibles comercialmente bajo la marca registrada Fluorolink® E10 o E10-H de SOLVAY Solexis, Italia. Los compuestos de perfluoropoliéter terminados con dihidroxilo utilizados en la presente invención pueden prepararse a partir de un precursor de dimetiléster de perfluoropoliéter, que puede obtenerse por métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, como se describe en la patente U.S. No. 3.847.978, en particular la columna 11, ejemplo D, y la columna 17, ejemplo 11. Dicho precursor de dimetiléster de perfluoropoliéter puede reducirse al precursor de dimetilol correspondiente por métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, como se describe en la patente U.S. No. 3.972.856, columna 4. El precursor de dimetilol así obtenido puede ser alcoxilado por métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, como se describe en la patente U.S. No. 4.775.653 y en la patente U.S. No. 5.057.628. De acuerdo con el esquema descrito en, por ejemplo, aquellos documentos, se pueden preparar los compuestos adecuados para la presente invención.

30 Los uno o más compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo descritos en la presente memoria, tienen un peso molecular promedio en peso (Pm) entre aproximadamente 100 y aproximadamente 5000, más preferiblemente entre aproximadamente 500 y aproximadamente 3000. A menos que se indique lo contrario, el "peso molecular promedio en peso" se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

35 Los uno o más compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo descritos en la presente memoria tienen preferiblemente un contenido de flúor en el intervalo de aproximadamente 50 hasta aproximadamente 70% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 55 hasta aproximadamente 65% en peso, estando el porcentaje en peso basado en el peso total de uno o más compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo.

40 Aunque la mayor parte de los compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo anteriormente descritos están en forma líquida, se pueden añadir uno o más disolventes a los barnices protectores curables por radiación para facilitar la mezcla o dispersión de dichos compuestos en el barniz. Los disolventes adecuados incluyen, sin limitación, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, glicoles, éter glicólico (tal como por ejemplo 1-metoxi-2-propanol(éter metílico de propilenglicol) o éter(mono)metílico de dipropilenglicol), tetrahidrofurano, tolueno, hexano, ciclohexano, heptano, cloruro de metileno y/o mezclas de los mismos. Cuando están presentes, el disolvente o disolventes están preferiblemente presentes en una cantidad de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10% en peso, estando el porcentaje en peso basado en el peso total del barniz protector curable por radiación.

45 Los barnices protectores curables por radiación descritos en la presente memoria pueden ser transparentes o ligeramente coloreados o teñidos y pueden ser más o menos brillantes.

50 Los barnices protectores curables por radiación pueden comprender además una o más sustancias de características de seguridad, preferiblemente seleccionadas del grupo que consiste en materiales absorbentes de radiación UV, visibles o IR, materiales luminiscentes, marcadores forenses, marcadores y combinaciones de los mismos. Ejemplos adecuados de tales sustancias de características de seguridad se describen en la patente U.S. No. 6.200.628.

55 Los barnices protectores curables por radiación descritos en la presente memoria pueden comprender además uno o más aditivos que incluyen, sin limitación, compuestos y materiales que se usan para ajustar parámetros físicos, reológicos y químicos del barniz protector tales como la viscosidad (por ejemplo, disolventes y surfactantes), la consistencia (por ejemplo, agentes contra el asentamiento, rellenos y plastificantes), las propiedades espumantes (por ejemplo, agentes antiespumantes), las propiedades lubricantes (ceras), la estabilidad frente a los rayos UV

5 (fotosestabilizadores) y las propiedades de adhesión, etc. Los barnices protectores curables por radiación descritos en la presente memoria pueden comprender además uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en agentes antimicrobianos, agentes virucidas, agentes biocidas, fungicidas y combinaciones de los mismos. Los aditivos descritos en la presente memoria pueden estar presentes en los barnices protectores curables por radiación descritos en la presente memoria en cantidades y en formas conocidas en la técnica, incluyendo la forma así llamada nanomateriales en donde al menos una de las dimensiones de las partículas está en el intervalo de 1 a 1000 nm.

También se describen aquí barnices protectores curables por radiación que comprenden:

10 a) uno o más compuestos catiónicamente curables, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en éteres vinílicos, éteres propenílicos, éteres cíclicos y mezclas de los mismos tales como los descritos en la presente memoria, preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 70 hasta aproximadamente 90% en peso, estando los porcentajes en peso basados en el peso total del barniz protector curable por radiación;

15 b) los uno o más compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo descritos en la presente memoria, preferiblemente tienen una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5% en peso, más preferiblemente una cantidad de aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 4% en peso, estando el porcentaje en peso basado en el peso total del barniz protector curable por radiación;

c) los uno o más fotoiniciadores catiónicos preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en sales de onio, sales de oxonio, sales de sulfonio y mezclas de las mismas, preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 20% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 15% en peso, estando los porcentajes en peso basados en el peso total del barniz protector curable por radiación; y

20 d) opcionalmente uno o más aditivos tales como los descritos en la presente memoria.

También se describen en la presente memoria barnices protectores curables por radiación que comprenden:

25 a) una mezcla, preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 70 hasta aproximadamente 90% en peso, estando basados los porcentajes en peso en el peso total del barniz protector curable por radiación, de uno o más compuestos catiónicamente curables, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en éteres vinílicos, éteres propenílicos, éteres cíclicos y mezclas de los mismos tales como los descritos en la presente memoria, y uno o más compuestos curables por radicales tales como los descritos en la presente memoria; preferiblemente, los uno o más compuestos catiónicamente curables están presentes en una cantidad de aproximadamente 85 hasta aproximadamente 95% en peso y el uno o más compuestos curables por radicales están presentes en una cantidad de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 15% en peso, estando basado el porcentaje en peso en el peso total de la mezcla de los uno o más compuestos catiónicamente curables y de los uno o más compuestos curables por radicales;

30 b) los uno o más compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo descritos en la presente memoria, preferiblemente una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5% en peso, más preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 4% en peso, estando basado el porcentaje en peso en el peso total del barniz protector curable por radiación;

35 c) una mezcla, preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 20% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 15% en peso, estando basados los porcentajes en peso en el peso total del barniz protector curable por radiación, de uno o más de los fotoiniciadores catiónicos preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en sales de onio, sales de oxonio, sales de sulfonio y mezclas de las mismas y uno o más fotoiniciadores de radicales libres preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en acetofenonas, benzofenonas, alfa-aminocetonas, alfa-hidroxicetonas, óxidos de fosfina, derivados de óxido de fosfina, bencildimetil cetales y mezclas de los mismos; y

40 d) opcionalmente uno o más aditivos tales como los descritos en la presente memoria.

45 Los barnices protectores curables por radiación descritos en la presente memoria pueden prepararse dispersando o mezclando los uno o más compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo, los uno o más fotoiniciadores cuando están presentes, los uno o más aditivos cuando están presentes en presencia de los compuestos catiónicamente curables y los compuestos curables por radicales cuando están presentes. Los uno o más compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo y los uno o más fotoiniciadores cuando están presentes se pueden añadir a la mezcla durante la etapa de dispersión o mezcla de todos los demás ingredientes o pueden añadirse simultáneamente o en secuencia en una etapa posterior, es decir después de la formación de las tintas líquidas.

50 Los barnices protectores curables por radiación descritos en la presente memoria son particularmente adecuados para proteger documentos de seguridad contra la influencia perjudicial prematura de la suciedad, aceite, manteca, grasa y/o humedad/agua tras el uso y el paso del tiempo. Los documentos de seguridad suelen estar protegidos por varias

características de seguridad que se eligen de diferentes campos tecnológicos, fabricados por diferentes proveedores e incorporados en diferentes partes constitutivas del documento de seguridad. Los documentos de seguridad comprenden una o más características de seguridad. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "característica de seguridad" se refiere a cualquier elemento de un documento de seguridad con el fin de determinar su autenticidad y protegerlo contra falsificaciones. Ejemplos típicos de características de seguridad incluyen, sin limitación, polímeros y pigmentos colestéricos de cristal líquido, pigmentos iridiscentes, pigmentos de interferencia de película delgada, pigmentos de interferencia de película multicapa, partículas revestidas de una capa de interferencia, películas y pigmentos holográficos, pigmentos termocrómicos, pigmentos fotocromáticos, compuestos luminiscentes que absorben ultravioleta, compuestos que absorben infrarrojo, compuestos magnéticos, marcadores forenses y etiquetas, así como hilos, ventanas, fibras, banditas, láminas y calcomanías. Para romper la protección del documento de seguridad, el falsificador tendría que obtener todos los materiales implícitos y tener acceso a toda la tecnología de procesamiento requerida, lo que es una tarea difícilmente alcanzable.

Los ejemplos de documentos de seguridad incluyen, sin limitación, documentos de valor y bienes comerciales valiosos. Ejemplos típicos de documentos de valor incluyen, sin limitación, billetes, títulos, boletos, cheques, vales, sellos fiscales y etiquetas de impuestos, contratos y similares, documentos de identidad tales como pasaportes, tarjetas de identidad, visados, tarjetas bancarias, tarjetas de crédito, tarjetas de transacciones, documentos de acceso, boletos de entrada y similares. El término "bienes comerciales valiosos" se refiere al material de embalaje, en particular para la industria farmacéutica, cosmética, electrónica o alimentaria, que puede comprender una o más características de seguridad para garantizar el contenido del empaque como por ejemplo fármacos genuinos. Un ejemplo de estos materiales de empaque incluye, sin limitación, etiquetas tales como etiquetas de marca de autenticación, etiquetas de prueba de manipulación indebida y sellos. Preferiblemente, el documento de seguridad de acuerdo con la presente invención se selecciona del grupo que consiste en billetes de banco, documentos de identidad tales como pasaportes, tarjetas de identidad, permisos de conducción y similares y más preferiblemente billetes de banco.

La presente invención proporciona documentos de seguridad, preferiblemente billetes de banco, que comprenden un sustrato y un recubrimiento curado por radiación hecho del barniz protector curado por radiación descrito en la presente memoria. Preferiblemente, el sustrato se selecciona del grupo consistente en papeles u otros materiales fibrosos tales como celulosa, materiales que contienen papel, plásticos y polímeros, materiales compuestos y mezclas o combinaciones de los mismos. El papel típico, los materiales fibrosos similares al papel, u otros materiales fibrosos están hechos de una variedad de fibras incluyendo, sin limitación, abacá, algodón, lino, pulpa de madera y mezclas de los mismos. Como es bien conocido por los expertos en la técnica, se prefieren algodón y mezclas de algodón/lino para los billetes de banco, mientras que la pulpa de madera se utiliza comúnmente en documentos de seguridad diferentes a los billetes de banco. Ejemplos típicos de plásticos y polímeros incluyen poliolefinas tales como polietileno (PE) y polipropileno (PP), poliamidas, poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de 1,4-butileno) (PBT), poli(2,6-naftoato de etileno) (PEN) y cloruros de polivinilo (PVC). Ejemplos típicos de materiales compuestos incluyen, sin limitación, estructuras multicapa o laminados de papel y al menos un material plástico o polimérico tal como los descritos anteriormente. El barniz protector curable por radiación descrito en la presente memoria es particularmente adecuado para la protección de sustratos porosos. Con el fin de aumentar aún más el nivel de seguridad y la resistencia contra la falsificación y reproducción ilegal de elementos de seguridad y documentos de seguridad, el sustrato puede contener filigranas, hilos de seguridad, fibras, banditas, ventanas, láminas, calcomanías, recubrimientos y combinaciones de los mismos.

Las una o más características de seguridad del documento de seguridad, preferiblemente el billete de banco, descrito en la presente memoria, podrían estar presentes en el sustrato o en la superficie del sustrato o en una combinación de ambos. Cuando están presentes en la superficie del sustrato, las una o más características de seguridad se aplican preferiblemente o se añaden mediante cualquier método de recubrimiento o impresión conocido en la técnica, incluyendo, sin limitación, una placa de acero grabada (también denominada en la técnica como piedra preciosa grabada en hueco), serigrafía, tipografía, flexografía, huecograbado, impresión por chorro de tinta, recubrimiento en rollo, hendidura, atomización y en polvo. Para aplicar una lámina o una calcomanía, pueden usarse los métodos generalmente conocidos de estampado en caliente o en frío. Si el documento de seguridad, preferiblemente el billete de banco, de acuerdo con la presente invención, comprende una o más características de seguridad como se ha descrito anteriormente sobre la superficie del sustrato, el barniz protector incrementaría la durabilidad y resistencia de dichas características de seguridad. En tal caso, el barniz protector está ya sea en contacto directo con una o más características de seguridad o en contacto directo con el sustrato o está en contacto directo con las una o más características de seguridad y el sustrato.

El documento de seguridad de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente un recubrimiento curado por radiación hecho del barniz protector curado por radiación descrito en la presente memoria combinando una energía superficial menor o igual hasta aproximadamente 25 mN/m, preferiblemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 25 mN/m, y una energía de superficie dispersiva menor o igual a aproximadamente 18 mN/m, preferiblemente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 18 mN/m. Las energías superficiales se determinan a 24 ± 1°C y una humedad relativa del 50% de acuerdo con el método de Owen-Wendt-Rabel-Kaelbe (OWRK) (Owens DK y Wendt RC, 1969, J. Appl. Polym. 13, 1741) por medición del ángulo estático utilizando el método de gota inmóvil. Las energías superficiales se determinan mediante mediciones de ángulos de contacto usando agua desionizada,

diyodometano y etilenglicol como líquidos de ensayo. Las energías superficiales se calculan usando la teoría de Owen-Wendt-Rabel-Kaelbe (OWRK). Típicamente, las energías superficiales se pueden determinar usando sistemas de medición del ángulo de contacto tal como los vendidos por Krüss.

5 También se describen en la presente memoria procedimientos para fabricar los documentos de seguridad, preferiblemente los billetes de banco, de acuerdo con la presente invención y documentos de seguridad, preferiblemente billetes de banco, obtenidos a partir de los mismos. Los documentos de seguridad, preferiblemente los billetes de banco, de acuerdo con la presente invención se preparan a partir de hojas o rollos de materiales del sustrato. Después de la aplicación o inserción de un fondo, patrones, diseños y/o una o más características de seguridad cuando están presentes, se aplica el barniz protector curable por radiación descrito en la presente memoria. La aplicación del barniz protector curable por radiación puede hacerse ya sea antes del proceso de numeración o después del proceso de numeración.

El documento de seguridad de acuerdo con la presente invención puede prepararse mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

15 a) aplicar sobre el sustrato descrito en la presente invención el barniz protector curable por radiación descrito en la presente memoria, preferiblemente el barniz protector curable por radiación UV-Vis, para formar un recubrimiento húmedo, y

b) curado por radiación, preferiblemente curado por UV-Vis, del barniz protector curable por radiación para formar un recubrimiento curado por radiación.

20 Preferiblemente, la etapa de aplicación a) es un proceso de impresión seleccionado del grupo consistente en impresión de pantalla y flexografía y más preferiblemente por un método de impresión seleccionado del grupo consistente en impresión flexográfica para asegurar un espesor de barniz protector constante.

25 Las cantidades típicas del barniz protector curable por radiación que se aplican a los documentos de seguridad, preferiblemente billetes de banco, son del orden de 1,5 a 3,0 gramos por m<sup>2</sup> en peso seco, preferiblemente de 1,8 a 2,5 gramos por m<sup>2</sup> en peso seco. Dondequiera que esté presente, el recubrimiento curado por radiación hecho del barniz protector curable por radiación descrito en la presente memoria tiene preferiblemente un espesor promedio por debajo de 5 µm (micras) y preferiblemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 3 µm (micras).

También se describen aquí usos del barniz protector curable por radiación descrito en la presente memoria para proporcionar un recubrimiento o capa protectora en un documento de seguridad tal como los descritos en la presente memoria.

30 También se describen aquí métodos para impartir resistencia a la suciedad a un documento de seguridad que comprende un sustrato tal como los descritos en la presente memoria, comprendiendo dicho método la etapa de aplicar el barniz protector curable por radiación descrito en la presente memoria, preferiblemente por un proceso de impresión seleccionado del grupo que consiste de impresión de pantalla y flexografía y más preferiblemente por un método de impresión seleccionado del grupo que consistente en impresión flexográfica sobre dicho sustrato y curado por radiación, preferiblemente curado por UV-Vis, dicho barniz protector curable por radiación.

40 La impresión de pantalla (también denominada en la técnica como serigrafía) es un proceso de plantilla mediante el cual una tinta se transfiere a una superficie a través de una plantilla soportada por una malla de tela fina de seda, fibras sintéticas o hilos metálicos estirados firmemente sobre un bastidor. Los poros de la malla se bloquean en las áreas que no son de imagen y se dejan abiertos en el área de imagen, siendo llamado el portador de imagen la pantalla. La impresión de pantalla puede ser plana o rotativa. Durante la impresión, se le suministra al bastidor la tinta que inunda la pantalla y una escobilla es entonces atraída a través de ella, forzando así la tinta a través de los poros abiertos de la pantalla. Al mismo tiempo, la superficie a imprimir se mantiene en contacto con la pantalla y la tinta se transfiere a ella. La impresión de pantalla se describe adicionalmente por ejemplo en The Printing Ink Manual, RH Leach y RJ Pierce, Springer Edition, 5ª edición, páginas 58-62 y en Printing Technology, JM Adams y PA Dolin, Delmar Thomson Learning, 5ª edición, páginas 293-328.

50 La flexografía utiliza preferiblemente una unidad con una cuchilla rascadora, preferiblemente una cuchilla rascadora dentro de una cámara, un rodillo anilox y un cilindro de placa. Ventajosamente, el rodillo anilox tiene celdas pequeñas cuyo volumen y/o densidad determinan la velocidad de aplicación de la tinta. La cuchilla rascadora se apoya contra el rodillo anilox y se raspa el excedente de tinta al mismo tiempo. El rodillo anilox transfiere la tinta al cilindro de placa, que finalmente transfiere la tinta al sustrato. El diseño específico se puede lograr usando una placa fotopolimérica diseñada. Los cilindros de placa pueden estar hechos de materiales poliméricos o elastoméricos. Los polímeros se utilizan principalmente como fotopolímero en placas y a veces como un recubrimiento sin costuras en una funda. Las placas de fotopolímero están hechas de polímeros fotosensibles que son endurecidos por luz ultravioleta (UV). Las placas de fotopolímero se cortan al tamaño requerido y se colocan en una unidad de exposición a la luz UV. Un lado de la placa

5 está completamente expuesto a la luz UV para endurecer o curar la base de la placa. La placa se gira entonces, se monta un negativo del trabajo sobre el lado no curado y la placa se expone además a la luz UV. Esto endurece la placa en las áreas de la imagen. La placa se procesa a continuación para eliminar el fotopolímero no endurecido de las áreas sin imagen, lo que rebaja la superficie de la placa en estas áreas sin imagen. Después del procesamiento, se seca la placa y se le administra una dosis de exposición posterior de luz UV para curar la placa entera. La preparación de cilindros de placa para flexografía se describe en Printing Technology, JM Adams y PA Dolin, Delmar Thomson Learning, 5ª edición, páginas 359-360.

10 Debido a su elevada vida útil de emulsión, los barnices protectores curables por radiación de acuerdo con la presente invención no requieren ningún pretratamiento tal como una etapa de mezclado adicional, antes de su aplicación en un documento de seguridad. Los barnices protectores curables por radiación de acuerdo con la presente invención son particularmente adecuados para proteger documentos de seguridad, conduciendo así a documentos de seguridad que presentan mejores propiedades contra suciedad tras su uso, tiempo y exposición a condiciones específicas tales como humedad y suciedad del medio ambiente, así como piel humana y sudor/sebo humano. De hecho, debido a la interacción con dedos humanos, los depósitos de huellas dactilares se acumulan en la superficie del documento de seguridad y forman una capa de suciedad envejecido. Además, los barnices protectores curables por radiación de acuerdo con la presente invención son particularmente adecuados para aumentar las características anti-suciedad de los documentos de seguridad para uso en países tropicales que tienen un alto nivel de humedad relativa y/o temperatura.

**Ejemplos**

20 La presente invención se describe ahora con mayor detalle con respecto a ejemplos no limitantes.

Tabla 1

Ingredientes	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	E1	E2
	% en peso											
diepóxido cicloalifático (3,4-epoxiciclohexano)metil 3,4-epoxiciclohexilcarboxilato vendido como UVACURE® 1500 por Cytec	70,20	64,70	69,45	64,20	66,95	61,70	65,20	59,70	67,70	62,20	67,70	62,70
trimetilolpropano oxetano vendido por Perstorp	15,05	12,6	15,05	12,6	15,05	12,6	15,05	12,6	15,05	12,6	15,05	12,6
resina epóxica acrilatada vendida como Ebecryl® 2959 por Cytec		8		8		8		8		8		8
fotoiniciador: una mezcla de sales de hexafluorofosfato de triarilsulfonio en carbonato de propileno vendido como Speedcure 992 por Lambson	6,45	5,4	6,45	5,4	6,45	5,4	6,45	5,4	6,45	5,4	6,45	5,4
fotoiniciador: (4-(2-hidroxietoxi)fenil-(2-hidroxi-2-propil)cetona vendido como Irgacure® 2959 por BASF		1,5		1,5		1,5		1,5		1,5		1,5
solución de un polidimetilsiloxano modificado con poliéter vendido como Byk®			0,5	0,5								

ES 2 614 246 T3

Ingredientes	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10 % en peso	E1 % en peso	E2 % en peso
	% en peso	% en peso	% en peso									
330 por Byk												
solución de polidimetilsiloxano funcional acrílico modificado con poliéster vendido como Byk® 371 por Byk					3	3						
polidimetilsiloxano funcional modificado con hidroxilo vendido como TEGOMER® H-Si 2311 por Evonik							5	5				
HO-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> O-(CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -O) <sub>a</sub> - (CF <sub>2</sub> O) <sub>b</sub> -CF <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH con un Pm de 1200-1500 y un contenido de flúor de 60-65% en peso vendido como Fluorolink®-D10H® por Solvay Solexis									2,5	2,5		
HO-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>c</sub> -CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> O- (CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -O) <sub>a</sub> -(CF <sub>2</sub> O) <sub>d</sub> -CF <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - (OCH <sub>2</sub> CH) <sub>d</sub> -OH con un Pm de 1400-1700 y un contenido de flúor de 55-60% en peso vendido como Fluorolink®-E10H® por Solvay Solexis											2,5	2,5
agente antiespumante: polisiloxano orgánico modificado con sílice ahumada vendido como Tego Airex900 por Evonik	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
agente de ocultamiento: sílice térmica no tratada vendida como ACEMATT® TS 100 por Evonik	5	3,5	5,25	3,5	5,25	3,5	5	3,5	5	3,5	5	3
isopropanol	3	4	3	4	3	4	3	4	3	4	3	4
viscosidad [mPa.s]	230	264	273	261	286	274	271	263	247	250	248	251

Se prepararon 500 g de cada barniz protector curable por radiación C1-C10 y E1-E2 premezclando primero los tres primeros ingredientes de la Tabla 1 y el agente de ocultamiento (aproximadamente 15 minutos a 1500 rpm) y a continuación añadiendo los otros ingredientes de la Tabla 1 y mezclando la mezcla así obtenida (aproximadamente 10 minutos adicionales a 1000 rpm). Alrededor de 24 horas después de la mezcla, se ajustó la viscosidad ya sea añadiendo el agente de ocultamiento o el isopropanol para obtener una viscosidad entre 200 y 300 mPa.s. La mezcla se realizó a temperatura ambiente con una cuchilla de dispersión de 10,0 cm. No se observó elevación de temperatura debido a la fricción por contacto manual con los contenedores de mezcla de acero. Las viscosidades dadas en la Tabla

1 se midieron sobre 9 g del barniz protector curable por radiación C1-C10 y E1-E2 a 25°C en un aparato Brookfield (modelo "DV-I Prime", adaptador de muestra pequeño, husillo SC4-21 a 100 rpm).

5 Los barnices protectores curables por radiación se aplicaron independientemente a un sustrato polimérico (Guardian® suministrado por Securrency) para formar un recubrimiento húmedo con un espesor de 2-3 μm (micras) mediante una unidad de impresión flexográfica piloto de laboratorio (N. Schläfli Maschinen) con un anilox (160 l/m, 8 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>) y un cilindro de impresión de caucho de 65-75 unidades Shore.

10 El curado por UV de los barnices protectores curables por radiación para formar un recubrimiento curado por radiación se realizó con un secador de UV en línea (sistema VPC-20 suministrado por GEW) que comprende una lámpara estándar de UV de mercurio (referencia 14957) a una potencia de 100% (160 W/cm) y una velocidad de transporte de 50 m/min.

15 La energía superficial de los barnices protectores curados por radiación se determinó a partir de medidas de ángulo de contacto estático con una disposición de gota inmóvil estándar utilizando un instrumento Krüss DSA100. Se midieron ángulos de contacto de agua, etilenglicol y diyodometano depositados sobre los recubrimientos curados por radiación para determinar la energía superficial. Todas las mediciones se realizaron a 24 ± 1°C y una humedad relativa del 50%. Los ángulos de contacto dados en la Tabla 2 han sido medidos 24 horas después de la preparación de los barnices protectores curados por radiación y consisten en valores promedio de tres mediciones. Los ángulos de contacto indicados en la Tabla 3 se han medido un mes (condiciones de acondicionamiento: a 20-25°C y humedad relativa del 50-70%), después de la preparación de los barnices protectores curados por radiación y consisten en valores promedio de tres mediciones. Los ángulos de contacto se determinaron con un volumen de gota constante de 3,0 μL para agua y etilenglicol y 1,5 μL para diyodometano.

20 Las energías superficiales se calcularon utilizando la teoría de Owen-Wendt-Rabel-Kaelbe (OWRK). Se utilizaron los siguientes valores de referencia para los cálculos (ángulos de contacto, trabajo de adhesión y tensiones interfaciales en una superficie de hidrocarburo en disolución, G. Ström, M. Frederikson, P. Stenius; J. Coll. Interf. Sci. 10, 119/2, 352-361):

25 agua (72,80 mN/m, dispersiva: 21,80 mN/m, polar: 51,00 mN/m)

etilenglicol (47,70 mN/m, dispersivo: 30,90 mN/m, Polar: 16,80 mN/m)

diyodometano (50,80 mN/m, dispersivo: 50,80 mN/m, polar: 0,00 mN/m)

Tabla 2: valores de ángulo de contacto y energías superficiales medidos un día después de la preparación de los barnices protectores

	Ángulo de contacto [°]			Energía superficial γ[mN/m]			R <sup>2</sup> (gráfico de OWRK)
	agua	etilenglicol	diyodometano	γ <sup>dispersivo</sup>	γ <sup>polar</sup>	γ	
C1	67,8	37,7	33,0	39,0	7,6	46,6	0,9438
C2	67,2	37,1	32,2	39,3	7,8	47,1	0,9425
C3	73,7	48,6	44,3	33,9	6,5	40,4	0,9404
C4	73,5	46,0	45,7	33,8	6,8	40,6	0,9611
C5	97,6	80,6	70,6	20,2	1,8	22,0	0,8537
C6	98,9	82,8	67,6	21,3	1,2	22,5	0,7275
C7	99,7	79,8	68,3	21,8	1,1	22,9	0,8430

ES 2 614 246 T3

	Ángulo de contacto [°]			Energía superficial $\gamma$ [mN/m]			R <sup>2</sup>
	agua	etilenglicol	diyodometano	$\gamma^{\text{dispersivo}}$	$\gamma^{\text{polar}}$	$\gamma$	(gráfico de OWRK)
C8	97,2	77,7	66,6	22,6	1,5	24,1	0,8559
C9	73,4	46,5	67,3	25,3	10,3	35,6	0,9970
C10	74,4	47,8	67,7	23,7	10,7	34,4	0,9987
E1	102,7	85,5	89,8	12,4	2,7	15,1	0,9950
E2	101,0	84,5	89,0	12,6	3,1	15,7	0,9909

Tabla 3: valores de ángulo de contacto y energías superficiales medidos un mes después de la preparación de los barnices protectores

	Ángulo de contacto [°]			Energía superficial $\gamma$ [mN/m]			R <sup>2</sup>
	agua	etilenglicol	diyodometano	$\gamma^{\text{dispersivo}}$	$\gamma^{\text{polar}}$	$\gamma$	(gráfico de OWRK)
C1	60,0	35,3	49,1	31,3	14,3	45,6	0,9700
C2	61,4	40,2	49,7	30,4	13,8	44,2	0,9581
C3	67,1	52,3	61,9	23,9	13,5	37,4	0,9577
C4	60,4	49,2	59,2	24,4	16,9	41,3	0,9452
C5	83,5	65,9	64,3	23,4	5,5	28,9	0,9393
C6	90,3	68,4	65,7	23,7	3,2	26,9	0,9619
C7	99,6	79,6	69,8	21,2	1,3	22,5	0,8782
C8	97,3	77,9	65,8	22,9	1,4	24,3	0,8352
C9	73,0	48,9	74,4	20,2	13,2	33,4	0,9996
C10	75,5	52,0	70,8	21,7	10,8	32,5	0,9974
E1	101,3	83,7	92,8	11,5	3,5	15,0	1,0000
E2	100,7	84,7	93,7	10,9	3,9	14,8	0,9985

5 Como se expresa por sus ángulos de contacto altos con agua, los barnices protectores que comprenden los agentes de recubrimiento a base de flúor etoxilado (E1 y E2) exhibieron una alta repelencia contra los medios acuosos, siendo dicha repelencia ligeramente mejor que el agente a base de silicona copolimerizable (C5-C8). Además, su repelencia hacia medios no polares fue significativamente mejor que cualquiera de los otros ejemplos proporcionados (como se expresa por los ángulos de contacto obtenidos usando diyodometano). Por otra parte, los barnices protectores que comprenden los compuestos de perfluoropoliéter etoxilados terminados en dihidroxilo (E1 y E2) exhibieron una repelencia significativamente mayor tanto hacia medios polares como no polares en comparación con los compuestos comparativos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo (C9 y C10). La combinación tanto de repelencias polares como no polares proporcionadas por la presente invención es una clave para las ventajas proporcionadas por la adición de agentes de recubrimiento a base de flúor etoxilado en los barnices protectores. En línea con las repelencias observadas, los barnices protectores de acuerdo con la presente invención (E1 y E2) tienen energías superficiales particularmente bajas en comparación con los ejemplos comparativos C1-C10.

10 Además de su alta repelencia hacia los medios tanto polares como no polares, dichas repelencias que se expresan mediante valores de ángulo de contacto de agua y diyodometano respectivamente, los barnices protectores de acuerdo con la presente invención (E1 y E2) no presentaron ventajosamente una disminución significativa de ninguna de sus repelencias con el tiempo. De hecho, los barnices protectores de acuerdo con la presente invención (E1 y E2) son los únicos ejemplos que combinan altos valores de ángulo de contacto de agua y diyodometano y buena retención de dichos valores de ángulo de contacto con el tiempo. Mientras que los ejemplos comparativos C7 y C8 exhibían ángulos de contacto de agua elevados y buena retención de dichos valores de ángulo de contacto con el tiempo, los ejemplos comparativos C7 y C8 sufrieron de valores de ángulo de contacto bajos de diyodometano.

## REIVINDICACIONES

1. Un barniz protector curable por radiación que comprenden uno o más compuestos catiónicamente curables y uno o más compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo de la fórmula general  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_a-(\text{CF}_2\text{O})_b-\text{CF}_2-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_d-\text{OH}$
- 5 en donde a y b son independientemente números enteros en un intervalo entre 0 y 50, en donde  $a + b \geq 1$ , y en donde c y d pueden ser iguales o diferentes y están en el intervalo de 1-20.
2. El barniz protector curable por radiación de acuerdo con la reivindicación 1, que es un barniz protector curable por UV-Vis.
- 10 3. El barniz protector curable por radiación de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde los uno o más compuestos catiónicamente curables se seleccionan del grupo que consiste de éteres vinílicos, éteres propenílicos, éteres cíclicos y mezclas de los mismos.
- 15 4. El barniz protector curable por radiación de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que comprende además uno o más fotoiniciadores catiónicos seleccionados del grupo que consiste de sales de onio, sales de oxonio, sales de sulfonio y mezclas de las mismas, preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 20% en peso, estando los porcentajes en peso basados en el peso total del barniz protector curable por radiación.
5. El barniz protector curable por radiación de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde los uno o más compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo están presentes en una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5,0% en peso, estando los porcentajes en peso basados en el peso total del barniz protector curable por radiación.
- 20 6. El barniz protector curable por radiación de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde los uno o más compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo tienen un peso molecular promedio en peso (Pm) entre aproximadamente 500 y aproximadamente 3000.
7. El barniz protector curable por radiación de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que comprende además uno o más compuestos curables por radicales.
- 25 8. El barniz protector curable por radiación de acuerdo con la reivindicación 7, en donde los uno o más compuestos catiónicamente curables están presentes en una cantidad de aproximadamente 85 hasta aproximadamente 95% en peso y los uno o más compuestos curables por radicales están presentes en una cantidad de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 15% en peso, estando el porcentaje en peso basado en el peso total de la mezcla de los uno o más compuestos catiónicamente curables y los uno o más compuestos curables por radicales.
- 30 9. El barniz protector curable por radiación de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, que comprende además uno o más fotoiniciadores de radicales libres.
10. Un documento de seguridad que comprende un sustrato y un recubrimiento curado por radiación obtenido mediante curado por radiación de un barniz protector curable por radiación, mencionado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 35 11. El documento de seguridad de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el sustrato se selecciona del grupo consistente de papeles u otros materiales fibrosos, materiales que contienen papel, plásticos y polímeros, materiales compuestos y mezclas o combinaciones de los mismos.
- 40 12. El documento de seguridad de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en donde el recubrimiento curado por radiación elaborado del barniz protector curable por radiación tiene una energía superficial menor que o igual a aproximadamente 25 mN/m y una energía superficial dispersiva menor que o igual a aproximadamente 18 mN/m.
13. Un procedimiento para fabricar un documento de seguridad que comprende a) una etapa de aplicación sobre un sustrato del barniz protector curable por radiación mencionado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para formar un recubrimiento húmedo y b) una etapa de curado por radiación de dicho barniz protector curable por radiación para formar un recubrimiento curado por radiación.
- 45 14. Uso de un barniz protector curable por radiación, mencionado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para proporcionar un recubrimiento o capa protectora sobre un documento de seguridad.

15. Un método para impartir resistencia a la suciedad a un documento de seguridad que comprende un sustrato, comprendiendo dicho método una etapa de aplicación del barniz protector curable por radiación mencionado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 sobre dicho sustrato y curar por radiación dicho barniz protector curable por radiación.

5 16. Uso de los uno o más compuestos de perfluoropoliéter terminados en dihidroxilo mencionados en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para la fabricación de un barniz protector curable por radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.