

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 817**

51 Int. Cl.:

**B41M 1/14** (2006.01)

**B41M 3/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2014 PCT/EP2014/002036**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2015 WO15024619**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2014 E 14744466 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 3036110**

54 Título: **Imagen impresa**

30 Prioridad:

**23.08.2013 EP 13004179**

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

**24.10.2017**

73 Titular/es:

**MERCK PATENT GMBH (100.0%)  
Frankfurter Strasse 250  
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**KLEIN, SYLKE y  
MONTAG, HEIDEMARIE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 638 817 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

## Imagen impresa

5 La presente invención se refiere a una imagen impresa sobre un sustrato, en particular a una imagen impresa, la cual contiene pigmentos de efecto en forma de plaquitas y muestra efectos de mate-brillo llamativos, a un procedimiento para la producción de una imagen impresa de este tipo, así como al uso de una imagen impresa de este tipo, en particular para fines de decoración o de seguridad.

10 Los artículos decorativos, como por ejemplo, los embalajes de bienes de alta calidad, productos de papelería o en particular también diferentes materiales impresos de valor, se proveen desde hace años de impresiones de alta calidad para producir efectos ópticos llamativos, los cuales han de llamar la atención. A menudo, las tintas de impresión que se requieren para ello comprenden pigmentos nacarados o pigmentos de efecto metálico, los cuales, en apariencia son adecuados particularmente para los usos mencionados, debido a su apariencia óptica refulgente, la cual puede cambiar también con el ángulo de observación.

15 En particular en el caso de los materiales impresos de seguridad se unen cada vez más los efectos ópticos que pueden lograrse mediante los pigmentos de efecto mencionados adicionalmente también con propiedades funcionales, como por ejemplo, conductividad eléctrica u orientabilidad magnética, para evitar la posibilidad de copia de los productos y con ello elevar la seguridad frente a la falsificación.

20 Debido a la alta productividad y a los procedimientos establecidos en el mercado, los procedimientos de impresión se adecuan en particular para la producción de productos en masa económicos en la producción y de alta calidad. Es por lo tanto, en el caso del desarrollo de elementos decorativos o de características de seguridad funcionales y/o decorativas, cada vez más importante, que este tipo de elementos puedan producirse de manera sencilla mediante procedimientos de impresión.

25 Ha de prestarse una especial atención a las superficies de fuerte brillo, las cuales pueden aplicarse sobre una pluralidad de sustratos en procedimientos de impresión habituales. Usada como característica de seguridad, la superficie de fuerte brillo debería tener al menos otra función no óptica. Las secciones de superficie de fuerte brillo se usan preferentemente en combinación con secciones de superficie de otro o del mismo color, no o solo ligeramente brillantes, por ejemplo, en forma de patrones gráficos.

30 La intensidad del brillo de superficies puede describirse mediante el grado de reflexión de la correspondiente superficie. El grado de reflexión de una superficie, sobre la cual actúa la radiación electromagnética, se determina esencialmente mediante los fenómenos reflexión, difusión y refracción. De manera ideal, se logra el grado de reflexión más alto en caso de reflexión en la medida de lo posible completa de la luz dirigida irradiada – sin proporciones esenciales de la difusión o refracción no dirigidas-, por ejemplo, a observarse durante el efecto espejo de superficies metálicas o capas metálicas altamente pulidas, que se depositan en la fase gaseosa sobre sustratos idealmente planos, como por ejemplo, placas de vidrio.

35 El grado de reflexión de la radiación electromagnética en una superficie se define como la proporción de intensidad de luz reflejada de manera dirigida con respecto a la intensidad de luz dirigida irradiada. De manera fenomenológica se percibe en este caso la reflexión dirigida de una superficie, como efecto de brillo, la reflexión difusa no dirigida, como efecto mate. Físicamente se define el brillo como el cociente a partir de la proporción reflejada de manera dirigida y difusa de la luz que incide sobre una superficie.

40 En superficies planas no metálicas la luz dirigida irradiada no solo es reflejada, sino que también es refractada. La magnitud del grado de reflexión depende del ángulo de incidencia y de la diferencia de los índices de refracción, es decir, el grado de reflexión aumenta al aumentar el índice de refracción de la superficie no metálica con ángulo de incidencia constante.

45 Para alcanzar en capas de superficie con contenido de pigmento de efecto, un alto grado de reflexión, los pigmentos de efecto han de presentar ellos mismos una superficie de pigmento lo más plana posible y una forma de plaquita acusada y han de estar alineados en la capa en paralelo con respecto a la superficie del sustrato. Cuantos más pigmentos se encuentren en posición de reflexión, más altos serán el grado de reflexión logrado y la apariencia brillante con apariencia metálica.

50 Los mejores valores de reflexión se logran con pigmentos metálicos, los cuales, para una mejor producción de brillo se proveen en la superficie del medio de aplicación, habitualmente de una modificación de la superficie, que da lugar en el caso de los pigmentos, al llamado efecto de flotación de pigmento. Este revestimiento de pigmento final conduce a que los pigmentos resultantes ya no sean humectados completamente por el aglutinante usado y busquen flotar en la película húmeda aplicada y alinearse en la superficie de la capa. En el caso de los pigmentos metálicos se usa para lograr el efecto de flotación de pigmento, a menudo ácido esteárico, el cual conduce a una

naturaleza de la superficie hidrófila/oleófila de estos pigmentos de efecto. Los pigmentos metálicos revestidos de esta manera se usan normalmente en pinturas para automóviles.

5 Un efecto contrario puede lograrse con un tratamiento de la superficie, en el cual, en lugar de ácido esteárico se usen ácidos grasos ramificados o insaturados, como por ejemplo, ácido oleico. De esta manera se produce un efecto de no flotación de pigmento. La superficie del pigmento se vuelve mediante este tratamiento oleófila. Estos pigmentos de no flotación pueden humectarse bien con los aglutinantes de pintura habituales e incorporarse en barnices y pinturas.

10 Los pigmentos metálicos se ofertan en el mercado facultativamente o bien solo como tipos de flotación de pigmento (purpurina dorada, pigmento de zinc) o como tipos de flotación de pigmento y de no flotación de pigmento (pigmentos de aluminio).

15 El efecto de reflexión producido mediante capas con contenido de pigmento metálico es dependiente del ángulo de observación. Una magnitud concluyente para este efecto denominado como "desplazamiento metálico" o variación del brillo es el llamado índice de variación. Mientras que con dispositivos de medición de brillo sencillos, el brillo se determina con un ángulo fijo (20°, 60° u 85°), el índice de variación está caracterizado por los valores de luminosidad (valores L\* en el sistema CIELAB) a 15°, 45° y 110°. Partiendo del ángulo de brillo, se observa la modificación de la reflexión a través de esta amplia zona del ángulo de observación. El índice de variación se define como:

$$\text{Índice de variación} = \frac{2,69 (L_{15^\circ}^* - L_{110^\circ}^*)^{1,11}}{(L_{45^\circ}^*)^{0,86}}$$

20 En el caso de capas con contenido de pigmento de absorción de un color, el índice de variación es igual a cero, en el caso de capas con contenido de pigmento metálico con un grado de reflexión muy alto, el índice de variación se encuentra entre 15 y 17.

25 También pigmentos de efecto con superficie no metálica, como pigmentos metálicos revestidos de compuestos metálicos, en particular óxidos metálicos, o substratos no metálicos revestidos de óxidos metálicos o hidratos de óxidos metálicos, una o múltiples veces, como plaquitas naturales y sintéticas de mica, silicato de boro, dióxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de titanio, muestran un comportamiento de reflexión dependiente del ángulo. Estos pigmentos pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo bajo las denominaciones comerciales Meoxal®, Iridin®, Phoenix®, Pyrisma®, Miraval®, Firemist®, Colorstream®, Colorcrypt® y Xirallic®.

30 Habitualmente, aquellos pigmentos de efecto con superficie no metálica, se revisten posteriormente por ejemplo, de compuestos orgánicos de silicio, como silanos con grupos flúor (EP 1203794; EP 1203795; US 7,160,374) por ejemplo, polisiloxanos (US 4,544,415; WO 96/32446) como cubierta exterior, para aumentar su estabilidad frente a las condiciones climáticas y lograr aún así una orientación/acoplamiento lo suficientemente bueno de los pigmentos de efecto a una capa de color o a un componente de material plástico a pigmentar.

35 Si estos pigmentos de efecto se revisten de silanos/siloxanos funcionalizados, muestran en el uso como pintura en polvo sorprendentemente de igual manera un efecto de flotación de pigmento, el cual se manifiesta en una mayor luminosidad, pero también en una difusión dirigida reforzada en la superficie revestida. Debido a la difusión aumentada, las capas de pintura en polvo pigmentadas de esta manera presentan un brillo reducido en comparación con capas de pintura en polvo, las cuales comprenden pigmentos de efecto no revestidos.

40 En lo que se refiere al uso en tintas de impresión, no existe hasta ahora en lo que se refiere a un tratamiento de la superficie de pigmentos de efecto de superficies no metálicas, que podría conducir a un efecto de flotación de pigmento, ningún estudio en profundidad, dado que los pigmentos de efecto, los cuales han de usarse en tintas de impresión, habitualmente, en caso de ser así, solo obtienen aquellas modificaciones de la superficie, las cuales facilitan una incorporación estable, homogénea y libre de depósitos de los pigmentos de efecto en la tinta de impresión.

45 El documento EP 1422070 divulga una imagen impresa sobre un substrato, la cual consiste en dos unidades de superficie, comprendiendo una de las unidades de superficie pigmentos de efecto en forma de plaquita. Es tarea de la presente invención poner a disposición en caso del uso de pigmentos de efecto con capa de superficie no metálica en un procedimiento de impresión, imágenes impresas las cuales presenten al menos en zonas parciales un brillo muy alto, que pueda combinarse con correspondientes efectos mate, sin que de manera ideal, la composición de materiales de los pigmentos usados para los efectos de brillo y de mate sea esencialmente diferente entre sí, con presencia en la medida de lo posible simultánea de al menos una función no óptica de la imagen impresa.

50

Otra tarea de la presente invención consiste en poner a disposición un procedimiento para la producción de las imágenes impresas descritas anteriormente.

Además de ello, una tarea adicional de la presente invención consiste en proponer el uso de las imágenes impresas producidas de esta manera.

5 La tarea de la presente invención se soluciona mediante una imagen impresa sobre un sustrato, como se define en la reivindicación 1. La tarea de la presente invención se soluciona además de ello, mediante un procedimiento para la producción de una imagen impresa descrita anteriormente, como se define en la reivindicación 12. La tarea de la presente invención se soluciona además de ello también mediante el uso de una imagen impresa descrita anteriormente como elemento de decoración, como elemento funcional o como característica de seguridad sobre un producto.

Una imagen impresa en el sentido de la presente invención es un revestimiento plano, fijo, aplicado sobre un sustrato mediante un procedimiento de impresión habitual, sobre un sustrato de este tipo.

15 La imagen impresa según la presente invención presenta al menos dos unidades de superficie, las cuales comprenden respectivamente pigmentos de efecto en forma de plaquita y un aglutinante, y que pueden diferenciarse entre sí. Según la invención, las al menos dos unidades de superficie pueden diferenciarse ópticamente entre sí, en cuanto que presentan al menos grados de reflexión o índices de variación diferentes entre sí. Esta diferencia se manifiesta de manera fenomenológica mediante un efecto mate-brillo óptico que puede verse a simple vista, presentando una de las unidades de superficie un efecto mate y la otra unidad de superficie un efecto de brillo acentuado.

20 Adicionalmente, las al menos dos unidades de superficie pueden presentar también impresiones de color diferentes entre sí, así como funcionalidades iguales o diferentes, como conductividad eléctrica intrínseca o directa, propiedades magnéticas o magnetizables, propiedades de absorción de IR y/o de UV o propiedades de luminiscencia (fluorescencia, fosforescencia o electroluminiscencia).

25 La imagen impresa según la invención presenta al menos dos unidades de superficie, las cuales comprenden pigmentos de efecto en forma de plaquitas y un aglutinante, puede presentar no obstante también, tres o más de estas unidades de superficie. En este caso, al menos dos de estas unidades de superficie han de ser diferentes entre sí, es decir, presentar al menos la diferencia descrita arriba en los correspondientes índices de variación. Estas dos unidades de superficie son de forma preferente directamente adyacentes sobre el sustrato o están dispuestas tan próximas una a la otra, que al observarse, pueden ser captadas a simple vista simultáneamente.

30 La primera y la segunda unidad de superficie pueden por ejemplo también repetirse de manera continua de forma alterna en la imagen impresa según la invención o estar dispuestas en forma de estrella o de círculo desde el interior hacia el exterior de forma alterna entre sí.

35 La configuración gráfica de la imagen impresa no tiene por lo tanto limitación ninguna, siempre y cuando la imagen impresa presente al menos dos unidades de superficie del tipo que se ha descrito arriba, que puedan diferenciarse entre sí.

Evidentemente, no tiene que estar revestida la totalidad del sustrato de la imagen impresa según la invención. En el sentido de la presente invención es suficiente, que estén provistas de la imagen impresa según la invención solo superficies parciales del correspondiente sustrato.

40 Cada una de las al menos dos unidades de superficie descritas anteriormente contiene pigmentos de efecto en forma de plaquitas.

En este caso, la primera unidad de superficie comprende pigmentos de efecto en forma de plaquita, que se basan en plaquitas de soporte revestidas y presentan una capa exterior de un material inorgánico no metálico.

45 Como plaquitas de soporte se adecuan en este caso todos los materiales de soporte en forma de plaquita conocidos, que se usan habitualmente para la producción de pigmentos de efecto, es decir, plaquitas de soporte metálicas y no metálicas.

50 Preferentemente se usan no obstante, plaquitas de soporte transparentes o parcialmente transparentes. Se adecuan por ejemplo, silicatos estratificados, en particular mica sintética o natural, plaquitas de vidrio, plaquitas de metal, plaquitas de  $\text{SiO}_x$  ( $x \leq 2,0$ ; preferentemente  $x = 2$ ), plaquitas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , plaquitas de  $\text{TiO}_2$ , plaquitas de óxido de hierro sintéticas o naturales, plaquitas de grafito, polímeros de cristal líquido (LCP, del inglés *Liquid Crystal Polymers*), pigmentos holográficos, plaquitas  $\text{BiOCl}$  o mezclas de las plaquitas mencionadas. Las plaquitas de metal pueden consistir entre otros, en aluminio, titanio, bronce, acero o plata, preferentemente en aluminio o titanio. Las plaquitas

de metal pueden estar pasivadas en este caso mediante correspondiente tratamiento.

Son preferentes las plaquitas de mica sintéticas o naturales, las plaquitas de vidrio, las plaquitas de  $\text{SiO}_2$ , y las plaquitas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en particular las plaquitas de mica, las plaquitas de vidrio, así como las plaquitas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

5 El soporte de pigmento en forma de plaquita está revestido por una o por las dos superficies (lado superior e inferior de la plaquita) de una de o varias capas transparentes, parcialmente transparentes u opacas, comprendiendo óxidos metálicos, hidratos de óxidos metálicos, subóxidos metálicos, metales, fluoruro de metal, oxinitruros metálicos o mezclas de estos materiales. La placa de soporte está preferentemente rodeada de estas capas. En este caso es esencial según la invención, que la capa exterior sobre la placa de soporte consista en un material inorgánico no metálico, el cual se elige de los materiales no metálicos mencionados.

10 Las capas de óxidos metálicos, hidratos de óxidos metálicos, subóxidos metálicos, metales, fluoruro de metal, nitruros metálicos y oxinitruros metálicos o las mezclas de ello pueden ser de bajo índice de refracción (índice de refracción  $< 1,8$ ) o de alto índice de refracción (índice de refracción  $\geq 1,8$ ; preferentemente  $\geq 2,0$ ). Como óxidos metálicos e hidratos de óxidos metálicos se adecuan todos los óxidos metálicos o hidratos de óxidos metálicos conocidos por el experto, como por ejemplo, óxido de aluminio, hidrato de óxido de aluminio, óxido de silicio, hidrato  
15 de óxido de silicio, óxidos de hierro, óxidos de estaño, óxido de cerio, óxido de zinc, óxido de circonio, óxido de cromo, óxido de titanio, en particular óxido de titanio en la modificación de rutilo o anatasa, hidrato de óxido de titanio, así como mezclas u óxidos mixtos de los materiales mencionados con anterioridad, como por ejemplo, ilmenita o pseudobrookita. Como subóxidos metálicos pueden usarse por ejemplo, los subóxidos de titanio. Como metales, los cuales pueden usarse como capas intermedias, se adecuan por ejemplo, el cromo, el aluminio, el  
20 níquel, la plata, el oro, el titanio, el cobre o aleaciones, como fluoruro de metal se adecua por ejemplo, el fluoruro de magnesio. Como nitruros de metal u oxinitruros metálicos pueden usarse por ejemplo, los nitruros o los oxinitruros de los metales titanio, circonio y/o tantalio. Preferentemente se aplican sobre el sustrato capas de óxido metálico, de metal de fluoruro de metal y/o hidrato de óxido de metal, y de manera muy particularmente preferente capas de  
25 óxido de metal y/o de hidrato de óxido de metal, eligiéndose para la capa exterior capas de óxido de metal, de fluoruro de metal y/o de hidrato de óxido de metal. Son particularmente preferentes los óxidos y/o los hidratos de óxido del aluminio, del silicio, del hierro, del estaño y del titanio o metales mixtos o mezclas de al menos dos de los mencionados anteriormente.

Pueden presentarse también estructuras de varias capas de capas de óxido metálico, hidrato de óxido metálico, metal o fluoruro de metal de alto y de bajo índice de refracción, alternándose preferentemente entre sí capas de alto  
30 y de bajo índice de refracción. Son particularmente preferentes paquetes de capas a partir de una capa de alto índice de refracción (índice de refracción  $\geq 1,8$ ) y de una capa de bajo índice de refracción (índice de refracción  $< 1,8$ ), pudiendo haber sobre la plaquita de soporte uno o varios de estos paquetes de capas. La sucesión de las capas de alto y de bajo índice de refracción puede adaptarse en este caso al material de la plaquita de soporte, para incorporar éste último en la estructura de varias capas.

35 Las capas de óxido metálico, hidrato de óxido metálico, subóxido metálico, metal, fluoruro de metal, nitruro de metal, oxinitruro metálico pueden estar también mezcladas o dopadas con colorantes u otros elementos. Como colorantes u otros elementos se adecuan por ejemplo, pigmentos de color inorgánicos como óxidos metálicos de color, por ejemplo, magnetita, óxido de cromo o pigmentos de color como por ejemplo, azul de prusia, azul ultramar, vanadatos de bismuto, azul cobalto, como elementos de dopaje se adecuan elementos como por ejemplo, itrio, magnesio,  
40 aluminio o antimonio.

Según la invención, la capa exterior sobre la plaquita de soporte revestida consiste en un material inorgánico no metálico. De los materiales mencionados con anterioridad son particularmente adecuados para la capa exterior, en particular el dióxido de titanio, tanto en la modificación de rutilo, como también en la de anatasa, el óxido de hierro  
45 (III) en cada una de las modificaciones de cristal posibles, como también mezclas u óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o también  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , siempre y cuando se trate en el caso de la capa exterior de una llamada capa ópticamente activa, es decir, una capa tal, que presente un índice de refracción y un grosor de capa, en cuyos casos la capa pueda ofrecer una contribución autónoma al color de interferencia y/o de absorción de los pigmentos. Si la capa exterior consiste no obstante, en un llamado revestimiento posterior inorgánico, el cual se aplica habitualmente sobre pigmentos de efecto para la mejora de su estabilidad característica y/o para la facilitación de la incorporación de los pigmentos en  
50 el medio de uso, son materiales preferentes para la capa exterior  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  o sus hidratos de óxido. Estos revestimientos posteriores se aplican con grosores de capa de unos pocos nanómetros, de manera que no ofrecen ninguna contribución autónoma al color de interferencia y/o de absorción de los pigmentos.

Los pigmentos de efecto que contienen capas de los materiales mencionados anteriormente muestran una alta  
55 variedad de colores en relación con su color de cuerpo, en la mayoría de los casos colores de interferencia intensos y pueden mostrar en muchos casos una modificación dependiente del ángulo del color de interferencia (comportamiento variable ópticamente).

Los pigmentos de la estructura que se ha descrito anteriormente se denominan profesionalmente, en dependencia de su estructura completa, como pigmentos nacarados, pigmentos de interferencia, pigmentos de efecto metálico o pigmentos variables ópticamente.

5 Los pigmentos de efecto usados preferentemente según la invención para la primera unidad de superficie tienen la siguiente estructura (A), (B) o (C), significando la expresión  $TiO_2/Fe_2O_3$  una capa, la cual contiene  $TiO_2$  y  $Fe_2O_3$  como mezcla o como óxido mixto, por ejemplo, pseudobrookita. Los óxidos entre paréntesis son opcionales. Para la rutilización de óxido de titanio se aplica preferentemente una capa de dióxido de estaño bajo una capa de dióxido de titanio.

(A):

- 10      Plaquita de substrato +  $(SiO_2)$  +  $TiO_2$  (rutilo)  
          Plaquita de substrato +  $(SiO_2)$  +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  (rutilo)  
          Plaquita de substrato +  $(SiO_2)$  +  $TiO_2$  (rutilo) +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  (rutilo)  
          Plaquita de substrato +  $(SiO_2)$  +  $TiO_2$  (anatasa) +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  (anatasa)  
          Plaquita de substrato +  $(SiO_2)$  +  $TiO_2/Fe_2O_3$  +  $SiO_2$  +  $TiO_2$  +  $TiO_2/Fe_2O_3$
- 15      Plaquita de substrato +  $(SiO_2)$  +  $TiO_2/Fe_2O_3$  +  $SiO_2$  +  $TiO_2/Fe_2O_3$   
          Plaquita de substrato +  $(SiO_2)$  +  $Fe_2O_3$   
          Plaquita de substrato +  $(SiO_2)$  +  $Fe_3O_4$  +  $SiO_2$  +  $TiO_2$

Son particularmente preferentes los pigmentos de efecto con la siguiente estructura:

(B):

- 20      Plaquitas de mica o  $Al_2O_3 + (SnO_2) + TiO_2$   
          Plaquitas de mica o  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$   
          Plaquitas de mica o  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$  (dopado con Mg)  
          Plaquitas de mica o  $Al_2O_3 + Fe_3O_4$   
          Plaquitas de mica o  $Al_2O_3 + Fe_3O_4 + SiO_2 + TiO_2$
- 25      Plaquitas de mica o  $Al_2O_3 + Fe_3O_4$  (dopado con Al) +  $SiO_2 + TiO_2$   
          Plaquitas de mica o  $Al_2O_3 + TiO_2/Fe_2O_3$   
          Plaquitas de mica o  $Al_2O_3 + (SnO_2) + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2$   
          Plaquitas de mica o  $Al_2O_3 + TiO_2/Fe_2O_3$   
          Plaquitas de mica o  $Al_2O_3 + TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2$
- 30      Plaquitas de mica o  $Al_2O_3 + TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3$   
          Plaquitas de mica o  $Al_2O_3 + TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + SnO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3$   
          Plaquitas de mica o  $Al_2O_3 + TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3$   
          Plaquitas de mica o  $Al_2O_3 + (SnO_2) + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3$   
          Plaquitas de mica o  $Al_2O_3 + TiFe_2O_5$

- Plaquitas de vidrio o plaquitas de  $\text{SiO}_2 + (\text{SiO}_2) + \text{Fe}_2\text{O}_3$
- Plaquitas de vidrio o plaquitas de  $\text{SiO}_2 + (\text{SiO}_2) + \text{TiO}_2$
- Plaquitas de vidrio o plaquitas de  $\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
- Plaquitas de vidrio o plaquitas de  $\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$
- 5 Plaquitas de vidrio o plaquitas de  $\text{SiO}_2 + (\text{SiO}_2) + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
- Plaquitas de vidrio o plaquitas de  $\text{SiO}_2 + (\text{SiO}_2) + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Plaquitas de vidrio o plaquitas de  $\text{SiO}_2 + (\text{SiO}_2) + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
- Plaquitas de vidrio o plaquitas de  $\text{SiO}_2 + (\text{SiO}_2) + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Plaquitas de vidrio o plaquitas de  $\text{SiO}_2 + (\text{SiO}_2) + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
- 10 Plaquitas de vidrio o plaquitas de  $\text{SiO}_2 + (\text{SiO}_2) + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Plaquitas de vidrio o plaquitas de  $\text{SiO}_2 + (\text{SiO}_2) + \text{TiFe}_2\text{O}_5$

Son particularmente preferentes los pigmentos de efecto con la siguiente estructura:

(C):

- Plaquitas de  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
- 15 Plaquitas de  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Plaquitas de  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Plaquitas de  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Plaquitas de  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
- Plaquitas de  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  (dopado con Mg)
- 20 Plaquitas de  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
- Plaquitas de  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$  (dopado con Al) +  $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$

Debido a la composición de materiales de las diferentes capas, los pigmentos de efecto que se han mencionado anteriormente presentan a menudo no solo efectos visibles ópticamente, como colores de interferencia, colores de absorción de efectos variables ópticamente, sino que pueden presentar además de ello, propiedades magnéticas, magnetizables, así como eventualmente en caso de elección de material, dotación y grosor de capa adecuados, intrínsecas o directamente conductoras, de absorción de IR o UV, o también en determinadas condiciones, luminiscentes.

Las capas de óxidos, hidróxidos y/o hidratos de óxido de metal se aplican preferentemente mediante química húmeda sobre las correspondientes plaquitas de soporte, pudiendo usarse los procedimientos de revestimiento de química húmeda desarrollados para la producción de pigmentos de efecto, que conducen a un revestimiento del sustrato. Tras la aplicación mediante química húmeda, las sustancias pueden presentarse como óxidos, hidróxidos y/o hidratos de óxido.

A continuación, los productos revestidos se separan, se lavan, se secan y preferentemente se calcinan. Los óxidos, hidróxidos y/o hidratos de óxido formados durante la aplicación mediante química húmeda se llevan debido a ello a los correspondientes óxidos y/u óxidos mixtos. El secado puede producirse a temperaturas de 50-150 °C durante habitualmente  $\geq 10$  minutos, eventualmente durante 6-18 horas. La calcinación puede producirse a temperaturas de 250-1000 °C, preferentemente a 400-950 °C, durante habitualmente 0,5-3 horas.

El tamaño de los pigmentos de efecto usados solo es crítico para la imagen impresa según la invención, en cuanto

que los pigmentos de efecto usados han de ser adecuados en lo que se refiere a su tamaño para el procedimiento de impresión. Su extensión en longitud o en anchura se encuentra por lo tanto habitualmente en el rango de 1-200  $\mu\text{m}$ , en particular en el rango de 1-150  $\mu\text{m}$  y de manera particularmente preferente, en el rango de 5-60  $\mu\text{m}$ . El grosor de los pigmentos se encuentra habitualmente entre 0,05 y 5  $\mu\text{m}$ , en particular entre 0,1 y 4,5  $\mu\text{m}$ . El factor de forma de los pigmentos (*aspect ratio*: proporción diámetro con respecto a grosor) es de al menos 2 y se encuentra en particular en el rango de 5 a 300, de manera particularmente preferente en el rango de 20 a 200. Dependiendo del procedimiento de impresión usado, los correspondientes tamaños de los pigmentos de efecto se eligen de manera facultativa de tal manera, que sea posible una impresión sin problemas.

Los pigmentos de efecto usados para la primera unidad de superficie según la presente invención, pueden incorporarse sin problemas en tintas de impresión y no presentan en la correspondiente parte de la imagen impresa según la invención propiedades de flotación de pigmento, es decir, se disponen de forma distribuida estáticamente en la capa de impresión y no preferentemente en su superficie.

La segunda unidad de superficie de la imagen impresa según la invención comprende pigmentos de efecto (el segundo pigmento de efecto), los cuales se basan en plaquitas de soporte revestidas y presentan una capa exterior de un agente de modificación de superficie orgánico. El tipo de las plaquitas de soporte y de los primeros revestimientos que se encuentran sobre ellas, no se diferencia de ninguna manera de la estructura de los primeros pigmentos de efecto usados para la primera unidad de superficie. Todas las plaquitas de soporte, materiales de revestimiento y sucesiones de capas que se han mencionado con anterioridad pueden usarse igualmente.

También el segundo pigmento de efecto en forma de plaquita usado para la segunda unidad de superficie presenta directamente por debajo de la capa exterior de un agente de modificación orgánico, una capa de un material inorgánico no metálico.

A excepción de la capa exterior de un agente de modificación orgánico que presenta los pigmentos usados para la segunda unidad de superficie, éstos de forma preferente no se diferencian prácticamente en el tipo y en la composición de los pigmentos de efecto usados para la primera unidad de superficie. Puede ser ventajoso no obstante también, cuando en las dos unidades de superficie se usan pigmentos de efecto, cuyas propiedades ópticas y eventualmente funcionales se diferencian entre sí, cuando por lo tanto por ejemplo, se usan primeros y segundos pigmentos de efecto del mismo color con diferentes propiedades funcionales o primeros y segundos pigmentos de efecto de diferente color.

En una forma de realización particularmente preferente de la presente invención, el primer y el segundo pigmento de efecto se diferencian no obstante solo por la capa exterior de un agente de modificación de la superficie orgánico sobre el segundo pigmento de efecto en forma de plaquita. Esto significa, que el color de absorción, siempre y cuando esté presente, el color de interferencia, así como eventualmente un efecto variable ópticamente debido a colores de interferencia diferentes en dependencia del ángulo, se corresponden en ambos pigmentos de efecto y éstos son idénticos por lo demás en lo que se refiere a los materiales, a las sucesiones y grosores de capas, así como en el tamaño de partículas. También coinciden las eventualmente presentes propiedades funcionales. De esta manera, en este caso la primera y la segunda unidad de superficie se diferencian solo por un grado de reflexión diferente de las dos unidades de superficie, expresado por un índice de variación diferente.

En el caso del revestimiento usado como capa exterior para el segundo pigmento de efecto, se trata preferentemente de una capa, la cual comprende como agente de modificación de la superficie orgánico siloxanos organofuncionales. Éstos pueden presentarse solos o mezclados con silanos organofuncionales.

Ha resultado ser particularmente ventajoso, cuando los siloxanos organofuncionales, tratándose en particular de oligo y/o polisiloxanos, comprenden como grupos funcionales grupos amino, primarios o secundarios y grupos fluoroalquilo, presentan en particular grupos aminoalquilo y grupos fluoroalquilo. Éstos pueden estar presentes en una mezcla de siloxanos por separado en diferentes siloxanos, se encuentran no obstante preferentemente en una misma molécula de siloxano, o molécula de oligo o polisiloxano. La proporción molar de los grupos fluoroalquilo con respecto a los grupos amino, en particular grupos aminoalquilo, es en este caso de 1:2 a 5:1, preferentemente de 2:1 a 5:1 y en particular de 3:1 a 5:1.

En este caso son preferentes oligo o polisiloxanos con grupos aminoalquilo C1-C4, en particular con grupos aminoalquilo C1-C2. Los oligo o polisiloxanos con grupos fluoroalquilo comprenden grupos fluoroalquilo C1-C20, en particular C1-C10, de manera particularmente preferente C2-C6. En particular son preferentes no obstante, oligo o polisiloxanos, los cuales comprenden grupos fluoroalquilo C2-C6, preferentemente grupos perfluorados, así como al mismo tiempo grupos aminoalquilo C1-C2. Éstos últimos pueden comprender también adicionalmente grupos alcoxi, preferentemente grupos metoxi o etoxi y/o grupos hidróxilo. Es particularmente preferente el uso de oligo o polisiloxanos con los grupos fluoroalquilo y aminoalquilo mencionados anteriormente con preferencia y al menos un grupo hidróxilo para la conexión a la superficie del pigmento.

En el revestimiento exterior de los pigmentos de efecto usados para la segunda unidad de superficie pueden estar algunos o todos los grupos organofuncionales reaccionados para la unión a la superficie inorgánica no metálica que se encuentra por debajo. Los siloxanos se unen en este caso a través de grupos silanol (Si-OH) químicamente a la superficie de los pigmentos de efecto, produciéndose un acoplamiento pigmento de efecto-Si-O. Si se eligen polisiloxanos, los cuales comprenden grupos aminoalquilo y al mismo tiempo grupos fluoroalquilo, se forma a continuación mediante reticulación transversal una red de siloxano bi y tridimensional sobre la superficie del pigmento, la cual conduce a un revestimiento resistente química, térmica y mecánicamente.

Mientras que los grupos aminoalquilo posibilitan la solubilidad en agua de los siloxanos durante el procedimiento de revestimiento, los grupos fluoroalquilo reducen muy fuertemente la energía de la superficie de los pigmentos.

Los pigmentos de efecto tratados de esta manera muestran en igual medida buena hidrofobia, de manera que tras la impresión del sustrato puede observarse en los aglutinantes habituales un efecto de flotación de pigmento, es decir, los pigmentos de efecto se enriquecen en la superficie de la capa de impresión aún húmeda y se orientan allí en paralelo con el sustrato. Se da de esta manera una reflexión claramente aumentada en la superficie de la unidad de superficie impresa de esta manera.

Debido a la reducida energía de superficie de estos pigmentos de efecto se posibilita no obstante también un excelente comportamiento de humectación del aglutinante pigmentado sobre los materiales a imprimir. Al mismo tiempo, de manera sorprendente no se observa ninguna segregación mencionable de aglutinante y pigmento de efecto en la correspondiente tinta de impresión, de manera que pueden llevarse a cabo sin problemas los procedimientos de impresión habituales.

Los silanos y siloxanos usados según la invención pueden obtenerse comercialmente por ejemplo, bajo el nombre comercial Dynasytan® (Evonik). Son particularmente preferentes mezclas de Dynasytan® F 8261 (1 H, 1 H, 2H, 2H-perfluorooctiltrietoxisilano) con Dynasytan® AMEO (aminopropiltrietoxisilano) o Dynasytan DAMO (N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrietoxisilano), o el uso único de Dynasytan® F 8815. Esto último es particularmente preferente.

La aplicación del agente de modificación de superficie sobre la superficie de los pigmentos de efecto puede producirse mediante mezcla sencilla de los pigmentos de efecto y el agente de modificación de la superficie no diluido en un mezclador adecuado, se lleva a cabo no obstante de manera preferente mediante mezcla de los pigmentos de efecto con el agente de modificación de la superficie disuelto en un disolvente, a temperaturas por encima de 50 °C. Como disolventes se adecuan disolventes orgánicos, agua o mezclas de ello. Preferentemente se usa agua. El tiempo de reacción necesario para la aplicación del revestimiento orgánico se encuentra en al menos 5 minutos, se produce no obstante preferentemente en un periodo de 10 a 90 minutos. En caso de necesidad puede prolongarse no obstante el tiempo de reacción a elección. El pigmento revestido se procesa entonces mediante métodos habituales en el ámbito y se aísla, por ejemplo, mediante filtración, secado y cribado.

Los pigmentos revestidos de esta manera presentan una energía de superficie de  $\leq 50$  mN/m, preferentemente de  $\leq 20$  mN/m. Son preferentes en particular pigmentos de efecto con una energía de superficie de  $\leq 10$  mN/m. El grosor de capa de la capa exterior aplicada de un agente de modificación de la superficie orgánico se encuentra en el intervalo de 2 a 5 nm.

La primera y la segunda unidad de superficie de la imagen impresa según la invención comprenden preferentemente como pigmento de efecto en forma de plaquita solamente los pigmentos de efecto en forma de plaquita descritos anteriormente y ningún pigmento de efecto diferente adicional.

Materiales de relleno tipo pigmento y/o colorantes absorbentes, que pueden tener un origen orgánico o inorgánico, pueden no obstante estar también presentes en caso de necesidad en la primera y segunda unidad de superficie de la imagen impresa según la invención, siempre y cuando no se impida de forma decisiva el comportamiento de reflexión deseado de las dos unidades de superficie.

Como aglutinantes para la primera y la segunda unidad de superficie de la imagen impresa según la invención pueden usarse los aglutinantes usuales habitualmente en tintas de impresión. Pueden usarse por ejemplo, aglutinantes para tintas de impresión a base de nitrocelulosa, a base de poliamida, de base acrílica, a base de butiral de polivinilo, a base de PVC, a base de PUR o mezclas adecuadas de ellos. Se adecuan en particular y son por tanto preferentes no obstante, los aglutinantes que se basan en curado por UV (curado por radicales o cationes).

Se entiende por sí mismo, que la imagen impresa según la invención se aplica sobre el sustrato mediante una tinta de impresión mediante un procedimiento de impresión habitual. En el caso de la tinta de impresión se trata preferentemente de una tinta de serigrafía, de una tinta de huecograbado, de una tinta de flexografía o de una tinta de calcografía.

Las tintas de impresión comprenden habitualmente también disolventes. Éstos pueden ser disolventes orgánicos y/o

agua. Desde el punto de vista de la protección del medio ambiente y de la técnica de aplicación, son preferentes en este caso las tintas de impresión acuosas. Los disolventes orgánicos pueden ser alcoholes ramificados y no ramificados, compuestos aromáticos y ésteres de alquilo, como por ejemplo, etanol, 1-metoxi-propanol, 1-etoxi-2-propanol, acetato de etilo, acetato de butilo o tolueno. Son particularmente preferentes no obstante, como se ha mencionado arriba, las tintas de impresión de curado por UV, cuya proporción de disolvente es reducida o prácticamente no existe.

Además de un aglutinante y los pigmentos de efecto en forma de plaquitas usados según la invención, la correspondiente tinta de impresión puede comprender también los componentes adicionales habituales, como excipientes y/o aditivos. Éstos se usan de manera adecuada y no se diferencian de los materiales usados habitualmente para tintas de impresión.

Se mencionan en este caso a modo de ejemplo, humectantes, lubricantes, agentes antibloqueo, agentes de adhesión, aceleradores del secado y fotoiniciadores.

Los excipientes mencionados, siempre y cuando se trate de materiales sólidos y en caso de que se presenten en la tinta de impresión, aparecen normalmente tras endurecerse la tinta de impresión sobre el sustrato, también sobre las correspondientes unidades de superficie junto a los pigmentos de efecto y el aglutinante. Este naturalmente no es el caso en el caso de los eventuales disolventes usados en la tinta de impresión, que durante el endurecimiento de la tinta de impresión se evaporan o se eliminan de otra manera. Debido a ello, la proporción en peso de los pigmentos de efecto en las correspondientes unidades de superficie de la imagen impresa según la invención es también mayor que en la tinta de impresión correspondientemente usada y se encuentra en el intervalo de entre 1 y 40 % en peso, preferentemente de 10 a 40 % en peso, referido a la capa de impresión endurecida o a la imagen de impresión.

En el caso del sustrato usado según la invención, se trata de materiales, sobre los cuales puede imprimirse habitualmente. A modo de ejemplo se mencionan el papel, el cartón, el papel de pared, el material tejido, los polímeros (como cuerpo o lámina), el metal (como cuerpo o lámina), la cerámica, el vidrio, la madera, los materiales textiles o los materiales compuestos a partir de dos o más de los materiales mencionados anteriormente, por ejemplo, laminados con contenido de capas de papel. Pueden usarse también papeles pintados, calandrados y/o satinados o papeles y láminas que están revestidos de capas de imprimación. Son particularmente adecuados los papeles especiales y las láminas poliméricas que se usan habitualmente para la producción de documentos de valor y billetes de banco, de manera particularmente preferente papel para billetes de banco. Dado que su composición es conocida por el experto, no ha de hacerse aquí referencia a ésta de forma expresa. Ha resultado particularmente ventajoso en el caso de grosores de capa de impresión comparativamente reducidos, que los sustratos sobre los cuales se va a imprimir presenten una superficie más bien plana.

Es esencial en general, que el aglutinante, la cantidad y el tipo del disolvente eventualmente usado, así como el material sobre el cual se va a imprimir (sustrato), estén ajustados de tal manera unos a otros, que pueda configurarse en la segunda unidad de superficie el efecto de flotación de pigmento deseado. Para ello son necesarios un grosor de capa adecuado de la capa de impresión aún húmeda, un tiempo de permanencia comparativamente largo de la tinta de impresión húmeda sobre el sustrato, así como una calidad de la superficie adecuada del sustrato. Mientras que en el caso de grosores de capa grandes de la capa de impresión húmeda pueden usarse también sustratos muy absorbentes, los procedimientos de impresión, los cuales dan lugar solo a grosores de capa muy reducidos, requieren superficies más lisas y en la medida de lo posible el uso de aglutinantes de curado por UV. La elección de las correspondientes condiciones se basa en conocimientos profesionales del correspondiente experto en impresión y no requiere ayuda inventiva.

El grosor de la capa húmeda de la capa de impresión aplicada se encuentra según la invención en el intervalo de 3 a 200  $\mu\text{m}$ , en particular de 10 a 100  $\mu\text{m}$ , lo cual se corresponde con grosores de capa en seco de aproximadamente 1 a 150  $\mu\text{m}$ , o de 3 a 80  $\mu\text{m}$ .

En una forma de realización particularmente preferente de la presente invención, la imagen impresa según la invención presenta adicionalmente una marca láser. Ésta puede consistir, dependiendo de la composición de materiales de los pigmentos de efecto usados correspondientemente y del dispositivo láser usado, en una marca por ablación sobre la imagen impresa o en una marca de láser teñida en oscuro hasta negro en la imagen de impresión. Ha podido verse de manera sorprendente que el revestimiento de superficie orgánico sobre los pigmentos de efecto de la segunda unidad de superficie no influye negativamente en el comportamiento de absorción de los pigmentos de efecto en caso de radiación láser.

En el caso de una ablación láser se retira del sustrato la totalidad de la capa de pigmento de las superficies irradiadas con láser, sin que el sustrato mismo se decolore.

En el caso de una marca láser oscura, los pigmentos de efecto en los puntos solicitados mediante láser o bien se

respetan completamente o se eliminan completamente o también solo parcialmente de la imagen de impresión, en dependencia de los parámetros láser ajustados, dándose no obstante en todos los casos adicionalmente mediante carga térmica del sustrato también un oscurecimiento del sustrato (material sobre el cual ha de imprimirse).

5 La marca láser puede encontrarse en este caso solo sobre una de las unidades de superficie o también sobre las dos unidades de superficie al mismo tiempo. Preferentemente está dispuesta como marca unida sobre las dos unidades de superficie. En este caso resulta una marca sin costuras, homogénea, de buen contraste, que es completamente independiente del grado de reflexión de la correspondiente unidad de superficie.

10 Pueden ser láseres adecuados láseres de cuerpo sólido como YAG/NdVO<sub>4</sub> con una longitud de onda de 1064 nm, 532 nm y 355 nm o láseres de gas (por ejemplo, láser de CO<sub>2</sub>) con una longitud de onda de 9,1 μm, 9,3 μm y 10,6 μm.

15 Es también objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de una imagen impresa, en el cual, una primera tinta de impresión, la cual contiene un primer pigmento de efecto en forma de plaquita, el cual se basa en una plaquita de soporte revestida y presenta una capa exterior de un material orgánico, no metálico, y un aglutinante, se aplica y se endurece sobre un sustrato mediante la conformación de una primera unidad de superficie de una imagen impresa, y aplicándose y endureciéndose una segunda tinta de impresión, la cual comprende un segundo pigmento de efecto en forma de plaquita, el cual se basa en una plaquita de soporte revestida y presenta una capa exterior de un agente de modificación de la superficie orgánico, y un aglutinante, sobre un sustrato mediante la conformación de una segunda unidad de superficie de una imagen impresa.

20 Como tintas de impresión se usan las tintas de impresión usadas habitualmente en los procedimientos de impresión habituales, con la condición de que la tinta de impresión comprenda para la primera unidad de superficie un primer pigmento de efecto en forma de plaquita, el cual se base en una plaquita de soporte revestida y presente una capa exterior de un material inorgánico no metálico, y la segunda tinta de impresión para la segunda unidad de superficie comprenda un segundo pigmento de efecto en forma de plaquita, el cual se base igualmente en una plaquita de soporte revestida y presente una capa exterior de un agente de modificación de la superficie orgánico.

25 Ya se ha hecho referencia anteriormente a los pigmentos de efecto en forma de plaquita no funcionalizados y a los funcionalizados orgánicamente, así como a los restantes componentes de la tinta de impresión. Las correspondientes explicaciones coinciden en este caso. Normalmente, los correspondientes productores ofrecen listos para el uso los vehículos de tinta de impresión, que además de los pigmentos de color y de efecto necesarios y eventualmente cantidades adicionales de disolvente determinantes de la viscosidad, comprenden ya todos los  
30 componentes de tinta de impresión habituales. Según la invención se usan de manera particularmente preferente aquellas tintas de impresión que se curan mediante UV y que presentan de esta manera una proporción de disolvente solo reducida o ninguna.

35 Las correspondientes tintas de impresión, pigmentadas con los diferentes pigmentos de efecto en forma de plaquita, para la primera y la segunda unidad de superficie, se aplican según la invención mediante procedimientos de impresión habituales sobre el sustrato. Como procedimientos de impresión se tienen en consideración en este caso en particular un procedimiento de serigrafía, un procedimiento de huecograbado, un procedimiento de flexografía o un procedimiento de calcografía (procedimiento de huecograbado especial con tintas de impresión pastosas y gran grosor de capa). Otros procedimientos de impresión habituales pueden usarse igualmente, siempre y cuando  
40 puedan cumplirse los requisitos descritos con anterioridad en lo que se refiere a la interrelación de aglutinante, disolvente y sustrato, de manera que pueda ajustarse el efecto de flotación de pigmento intencionado en la segunda unidad de superficie de la imagen impresa.

De manera particularmente preferente se usa un procedimiento de serigrafía.

45 La tinta de impresión se aplica y se endurece en este caso de manera adecuada sobre el sustrato a revestir. En este caso, el procedimiento de endurecimiento puede ser un proceso de secado físico, se refuerza no obstante preferiblemente mediante el suministro de calor y/o luz UV. De manera particularmente preferente se usan sistemas de curado mediante UV.

50 Los procedimientos de impresión habituales en sí ya dan en cierta medida a los pigmentos una orientación mecánicamente condicionada paralela a la superficie que ha de imprimirse. Debido a ello, los primeros pigmentos de efecto en forma de plaquita usados para la primera unidad de superficie en la primera tinta de impresión, ya se alinean en gran medida en paralelo con la superficie del sustrato. Esta orientación se produce no obstante, por el volumen de la totalidad de la capa de impresión, dado que los pigmentos de efecto están distribuidos de manera homogénea en la tinta de impresión y en la capa de impresión húmeda. Mediante el revestimiento con un agente de modificación de la superficie orgánico, como se ha descrito anteriormente, los segundos pigmentos de efecto en forma de plaquita usados para la segunda unidad de superficie en la segunda tinta de impresión buscan  
55 adicionalmente no obstante, acceder a la superficie en la capa impresa aún húmeda, sin separarse sin embargo, del

sistema de aglutinado. Allí se alinean en paralelo con respecto al sustrato. Debido a ello, observado en el ángulo de brillo, hay una cantidad mucho mayor de pigmentos de efecto en forma de plaquita revestidos de un revestimiento de superficie orgánico en la superficie de la imagen impresa en posición de reflexión, que en el caso de la impresión de pigmentos no revestidos, como en la primera unidad de superficie.

5 Mediante la configuración de la red de siloxano bi y tridimensional en el caso de los oligo o polisiloxanos funcionalizados mediante fluoroalquilo y aminoalquilo, usados de manera particularmente preferente según la invención, se supera una por lo demás esencial desventaja en revestimientos de flotación de pigmento de pigmentos de efecto, que se manifiesta a menudo en la insuficiente resistencia a la abrasión mecánica de los pigmentos sobre la superficie. De esta manera puede observarse en el ángulo de brillo el grado de reflexión aumentado de la capa de impresión que comprende los pigmentos funcionalizados orgánicamente con al mismo tiempo resistencia química, mecánica y térmica alta de la capa de impresión. Fuera del ángulo de brillo, esta capa de impresión parece ser más oscura que una capa de impresión con pigmentos no revestidos, es decir, más oscura que la primera unidad de superficie que ha sido impresa con la primera tinta de impresión, de la imagen impresa según la invención, dado que ya solo son pocos los pigmentos que no están alineados en paralelo con la superficie y pueden reflejar en dirección de detección fuera del ángulo de brillo.

La primera y la segunda tinta de impresión se aplican respectivamente o bien directamente una junto a la otra sobre el sustrato, o a una distancia tan reducida entre sí, que al observarse a simple vista la primera y la segunda unidad de superficie de la imagen impresa según la invención pueden captarse ópticamente al mismo tiempo. Se entiende por sí mismo, que pueden aplicarse varias unidades de superficie más, que se forman a partir de primera y segunda tinta de impresión, sobre el sustrato. La configuración gráfica de la imagen impresa según la invención no está limitada en cuanto que la primera y la segunda unidad de superficie se presenten como se describe arriba y puedan percibirse en sus propiedades ópticas y eventualmente funcionales, pero al menos con un grado de reflexión o índice de variación diferente. Las correspondientes unidades de superficie han de ser para este fin, tan grandes, que sea posible esta diferenciación. Este es el caso normalmente a partir de un tamaño de la correspondiente superficie impresa, de algunos milímetros cuadrados, por ejemplo, a partir de aproximadamente 4 mm<sup>2</sup>. Hacia arriba, no hay prácticamente límites en el tamaño de las unidades de superficie impresas, siempre y cuando puedan usarse procedimientos de impresión habituales.

En una forma de realización preferente de la presente invención, la primera y/o la segunda unidad de superficie se dotan tras el endurecimiento de la capa de impresión adicionalmente también de una marca láser.

30 Como ya se ha descrito anteriormente, la modificación de la superficie orgánica de los segundos pigmentos de efecto no impide en la segunda unidad de superficie la capacidad de absorción láser de los pigmentos de efecto, dado que la modificación de la superficie orgánica solo presenta un grosor de capa muy reducido.

Mediante los dispositivos de láser usados habitualmente para marcas de láser puede aplicarse por lo tanto a elección sobre la primera y/o la segunda unidad de superficie de la imagen impresa según la invención, una marca láser, en cuyo caso puede tratarse de una marca láser eliminada mediante ablación, u oscura a negra. La marca láser se extiende preferentemente sin embargo, por al menos partes de la primera y de la segunda unidad de superficie, pudiendo obtenerse una marca uniforme, en la cual, cualitativamente entre la primera y la segunda unidad de superficie no pueden detectarse diferencias.

Es también objeto de la presente invención el uso de la imagen impresa descrita anteriormente como elemento de decoración, como elemento funcional o como característica de seguridad sobre un producto. En este caso, se determina el fin principal del correspondiente uso mediante el tipo y la estructura de los pigmentos de efecto en forma de plaquita correspondientemente usados. Una limitación de los sustratos o de los productos se produce solo mediante la característica de la capacidad de impresión con procedimientos de impresión convencionales. Es una característica común sin embargo, en todos los tipos de uso posibles, la diferente apariencia en relación con el grado de reflexión de las primeras y segundas superficies parciales de la imagen impresa según la invención, independientemente de si las capas disponen o no respectivamente de funciones no ópticas y qué ajustes de color muestran los correspondientes pigmentos de efecto. El diferente grado de reflexión de las unidades de superficie se manifiesta en efectos mate-brillo acentuados de la imagen impresa según la invención, transmitiendo la primera unidad de superficie una impresión óptica más bien mate y la segunda unidad de superficie una fuertemente brillante. En este caso, la impresión óptica de la primera unidad de superficie se corresponde con aquella de una imagen impresa habitual, la cual se produce con pigmentos de efecto en forma de plaquita en la tinta de impresión, es decir, que esta parte de la imagen de impresión, considerada en sí misma y sin posibilidad de comparación con la segunda superficie parcial, en dependencia del tipo de los pigmentos usados, puede percibirse perfectamente como "brillante".

55 De manera particularmente preferente, la imagen impresa según la invención se usa para la configuración de productos de seguridad, es decir, para billetes de banco, cheques, tarjetas de crédito, acciones, pasaportes, documentos de identidad, carnets de conducir, entradas, sellos de valor, etiquetas, materiales de embalaje, precintos y similares. Es particularmente preferente el uso para la impresión de billetes de banco, en particular,

cuando adicionalmente a las características ópticas se suman características opcionales no ópticas de los pigmentos de efecto usados y/o la marca láser descrita anteriormente.

5 Con la imagen impresa según la invención, pueden lograrse efectos mate-brillo llamativos, que puede producirse mediante procedimientos de impresión habituales, combinarse con diferentes propiedades no ópticas y usarse de múltiples formas, sin que en la forma de realización más sencilla deban usarse pigmentos de efecto diferentes entre sí ópticamente y en la estructura. Mientras que los efectos de brillo fuertes pueden lograrse en el estado de la técnica con pigmentos de efecto no metálicos a menudo solo en el caso de tamaño de partícula muy grande de los pigmentos de efecto, que en un uso en procedimientos de impresión habitualmente no son accesibles, la imagen impresa según la invención puede conducir en el caso de pigmentos de efecto con tamaño de partícula mediano y  
10 pequeño ya también a efectos de brillo llamativos sobre superficies parciales.

La invención se explica a continuación mediante ejemplos, no ha de limitarse sin embargo a éstos.

En las figuras 1-5 se representan diferentes ejemplos de diseño de la imagen impresa según la presente invención. Las figuras 4a y 5a muestran secciones transversales a lo largo de la correspondiente línea A-B de las figuras 4 y 5.

### Ejemplo 1:

#### 15 Modificación de superficie orgánica

En un mezclador que puede ser calentado se humectan previamente con 100 g de agua, 1000 g de Colorcrypt® Intaglio Gold (producto de Merck KGaA). A ello se añaden 35 g de Dynasytan® F8815 (Evonik), seguido de 100 g de una solución de amoníaco del 2,5 %. La fórmula se mezcla durante 30 minutos a 60 °C y a 120 °C se libera de agua. A continuación, se criba el producto con un ancho de malla de 63 µm.

### 20 Ejemplo 2:

#### Modificación de superficie orgánica

Respectivamente 150 g de Colorcrypt® M Silver, Colorcrypt® M Gold y Colorcrypt® M Bronze (productos de Merck KGaA) se suspenden en 1,5 l de agua y se calientan mientras se agitan, hasta 55 °C. Con ácido clorhídrico se ajusta un valor de pH de 4 y dentro de los siguientes 18 minutos se añade mediante goteo 6,68 % en peso, referido al pigmento usado, de Dynasytan® F8815 (Evonik) y se continúa agitando durante 30 minutos. Con sosa cáustica se ajusta en 22 minutos un valor de pH de 8 y se continúa agitando durante 60 minutos. Los productos se liberan de agua tras filtración a 150° y se criban con un ancho de malla de 40 µm. La determinación de la energía de superficie de los pigmentos de efecto modificados en superficie en los ejemplos 1 y 2 se produce según el método "de la gota yacente" mediante el uso de los líquidos de medición agua, 1,2-diyodometano, alcohol bencílico y 1,2 pentanodiol con un dispositivo de medición DAS 100 de la empresa Krüss a 22-24 °C. Sobre una capa de pigmento se colocan mediante el software de control y de evaluación "DAS 3", Release 1.7.1 de la empresa Krüss de manera parcialmente automática gotas con tamaño de 5 µl y se miden los ángulos de borde entre las gotas y la superficie de la capa de pigmento. La evaluación se produce según el método de Owens, Wendt, Rabel y Kaelble (OWRK) mediante el software mencionado anteriormente.

35 Las energías de superficie totales determinadas de los pigmentos revestidos muestran una reducción drástica de 48-58 mN/m a < 10 mN/m (tabla 1) tras modificación de superficie producida, eliminándose casi completamente la proporción polar de las energías de superficie totales mediante el revestimiento de oligómero de siloxano y quedando solo una proporción dispersiva (tabla 2).

(Todos los pigmentos de efecto indicados aquí con M pueden ser magnetizados)

40

Tabla 1:

Energías de superficie totales de los pigmentos no revestidos/revestidos según OWRK;		
Pigmento	Energía de superficie total de	
	pigmento no revestido [mN/m]	Pigmento revestido*) [mN/m]
Colorcrypt® M Gold	51,4	7,2
Colorcrypt® Intaglio Gold	58,0	4,9
Colorcrypt® M Silver	58,0	3,0
Colorcrypt® M Bronze	48,5	5,3

\*) todos los pigmentos fueron revestidos con un 1 % en peso de Dynasytan® F8815, a excepción de Colorcrypt® M Gold con un 0,5 % en peso

Tabla 2:

Proporción dispersiva y polar de las energías de superficie totales de los pigmentos no revestidos /revestidos		
Pigmento	Proporción dispersiva [mN/m]	Proporción polar [mN/m]
Colorcrypt® M Gold sin revestir	32,1	19,3
Colorcrypt® M Gold revestido*)	7,2	0,0
Colorcrypt® Intaglio Gold sin revestir	27,6	30,4
Colorcrypt® Intaglio Gold revestido *)	4,8	0,1
Colorcrypt® M Silver sin revestir	34,0	24,0
Colorcrypt® M Silver revestido *)	3,0	0,0
Colorcrypt® M Bronze sin revestir	33,3	15,2
Colorcrypt® M Bronze revestido *)	5,0	0,3

\*) todos los pigmentos fueron revestidos con un 1 % en peso de Dynasytan® F8815, a excepción de Colorcrypt® M Gold con un 0,5 % en peso

**Ejemplo 3:**

Producción de capas impresas

- 5 15 % en peso de Colorcrypt® M Gold (modificado en superficie o sin tratar) 85 % en peso de aglutinante de serigrafía, por ejemplo, WEILBURGER UV 363030.

Los pigmentos no tratados o modificados en superficie se introducen de manera cuidadosa respectivamente por separado en el aglutinante de serigrafía y se imprimen con una malla 64T sobre sustratos de papel sobre dos unidades de superficie dispuestas una junto a la otra. A continuación, se reticula el aglutinante mediante UV con una lámpara UV de la empresa Hoenle.

- 10 De manera análoga se imprimen tintas de impresión que comprenden Colorcrypt® M Silver, Colorcrypt® M Bronze o Colorcrypt® Intaglio Gold.

Los valores de luminosidad L\* de las capas impresas con los ángulos de medición θ de 15°, 45° y 110° se determinan mediante un dispositivo de medición del color BykMac de la empresa BykGardner y el índice de variación se calcula de la siguiente manera:

15 
$$\text{Índice de variación} = \frac{2,69 (L_{15^\circ}^* - L_{110^\circ}^*)^{1,11}}{(L_{45^\circ}^*)^{0,88}}$$

- 20 En la tabla 3 se reúnen los índices variación para el índice de variación de luminosidad de las capas impresas con pigmentos revestidos y no revestidos, quedando claro, que en caso de combinación adecuada de aglutinante y pigmento revestido, aumenta claramente el índice variación. Los aglutinantes más adecuados con el mayor aumento en el índice de variación son WEILBURGER UV 363030 y G&D UV 4800 con índices variación de 8-11 (los pigmentos de metal puros tienen un índice de variación de 15-17), mostrando los pigmentos Colorcrypt® M Gold y Bronze el mayor efecto.

Tabla 3:

Índice de variación y diferencia de índice de variación de los pigmentos no revestidos/revestidos en diferentes sistemas de aglutinante mediante UV

Aglutinante	Pigmento	Índice de variación de		Diferencia índice variación
		Pigmento sin revestir	Pigmento revestido *)	
WEILBURGER UV 363030	Colorcrypt® M Gold	3,3	8,3	5,0
RUCO UV 960 161	Colorcrypt® M Gold	3,8	6,4	2,6
	Colorcrypt® Intaglio Gold	1,9	2,8	0,9
	Colorcrypt® M Silver	4,2	6,7	2,5
	Colorcrypt® M Bronze	3,5	7,8	4,3

PRÖLL UV 57966	Colorcrypt® M Gold	3,3	7,3	4,0
	Colorcrypt® Intaglio Gold	2,1	2,6	0,5
	Colorcrypt® M Silver	4,0	6,7	2,7
	Colorcrypt® M Bronze	2,8	6,8	4,0
G&D 4800	Colorcrypt® M Gold	3,9	9,8	5,9
	Colorcrypt® Intaglio Gold	1,8	5,0	3,2
	Colorcrypt® M Silver	5,3	9,3	4,0
	Colorcrypt® M Bronze	3,9	11,4	7,5

\*) Todos los pigmentos fueron revestidos con un 1 % en peso de Dynasytan® F8815, a excepción de Colorcrypt® M Gold con un 0,5 % en peso

5 La luminosidad  $L_{15^\circ}$  con el ángulo de medición  $\theta$  de  $15^\circ$ , es decir, alejado  $15^\circ$  del ángulo de brillo se determina mediante el dispositivo de medición del color BykMac de la empresa BykGardner (tabla 4). Se muestra que las capas impresas con pigmentos revestidos, presentan incluso con un ángulo, el cual está alejado  $15^\circ$  del ángulo de brillo propiamente dicho, valores de luminosidad claramente mayores que las capas impresas con pigmentos sin revestir, mostrando también aquí la combinación con los aglutinantes WEILBURGER UV 363030 y G&D UV 4800, los mayores aumentos.

10 Tabla 4:

Luminosidad  $L_{15^\circ}$  de los pigmentos no revestidos/revestidos en diferentes sistemas de aglutinante mediante UV

Aglutinante	Pigmento	$L_{15^\circ}$		Diferencia $L_{15^\circ}$
		Pigmento sin revestir	Pigmento revestido *)	
WEILBURGER UV 363030	Colorcrypt® M Gold	63	93	30
RUCO UV 960 161	Colorcrypt® M Gold	69	79	10
	Colorcrypt® Intaglio Gold	76	80	4
	Colorcrypt® M Silver	60	74	14
	Colorcrypt® M Bronze	64	80	16
PRÖLL UV 57966	Colorcrypt® M Gold	68	85	17
	Colorcrypt® Intaglio Gold	78	81	3
	Colorcrypt® M Silver	62	76	14
	Colorcrypt® M Bronze	58	76	18
G&D 4800	Colorcrypt® M Gold	69	98	29
	Colorcrypt® Intaglio Gold	75	93	18
	Colorcrypt® M Silver	67	83	16
	Colorcrypt® M Bronze	63	93	30

\*) Todos los pigmentos fueron revestidos con un 1 % en peso de Dynasytan® F8815, a excepción de Colorcrypt® M Gold con un 0,5 % en peso

#### Ejemplo 4

15 Producción de capas impresas grabadas por láser

Las imágenes impresas de varias capas, impresas según el ejemplo 3 con un diseño cualquiera (véanse las figuras 1-5), provistas correspondientemente de forma alterna de pigmentos no tratados o modificados en superficie, se graban mediante láser en las condiciones de láser representadas en la tabla 5 con un láser de NdVO<sub>4</sub> (1064 nm, 12 W).

20 En este caso, la marca láser recorre tanto las zonas de impresión más mates, las cuales están impresas con pigmentos no tratados, como también las zonas de impresión de brillo metálico, las cuales están impresas con pigmentos modificados en superficie, sin que debido a ello puedan verse faltas de homogeneidad o diferencias en la marca láser. La marca láser da lugar de esta manera a una unión completamente homogénea, libre de costuras y uniforme, continua por las zonas impresas con diferente grado de reflexión (figura 4).

La elección del láser no se limita a la región IR próxima, sino que puede ampliarse a láseres comerciales hasta la región UV (355 nm) o región IR lejana (10,6 μm).

Tabla 5:

Parámetros láser para diferentes efectos inducidos por láser mediante el uso de un láser de NdVO <sub>4</sub> (láser de 1064 nm, 12 W, potencia láser real: 10,5 W)				
Efecto láser	Energía [%]	Frecuencia [kHz]	Velocidad t [mm/s]	Posición focal [mm]
Ablación sin carga térmica del material sobre el cual ha de imprimirse	100	16	170 - 2700	-10 a +3
	90 - 100	10	400 - 800	+1
	100	10	500	-1
Ablación con carga térmica del material sobre el cual ha de imprimirse	100	2 - 64	170 - 2700	-13 a +6
	100	2 - 64	170 - 2700	-13 a +5
Oscurcimiento sin ablación	100	16	2700	+12
	100	32	2000 - 2700	+14
	100	2 - 64	170 - 2700	+5 a + 14

- 5 Si se usa en lugar de un láser de NdVO<sub>4</sub> un láser de CO<sub>2</sub> (10,6 μm, láser de 30 W, frecuencia 25 kHz) se produce por ejemplo una ablación con una potencia de láser del 30-60 % a una velocidad de 1000 – 3000 mm/s. Un oscurecimiento del sustrato sin ablación de la capa de pigmento puede producirse con una potencia del 20 %, por ejemplo, a una velocidad de 1000 mm/s, al 30 % de potencia de láser con una velocidad de 1500 – 2000 mm/s o con una potencia de láser del 70 – 80 % a velocidades de 2500 – 4000 mm/s.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Imagen impresa sobre un sustrato, la cual consiste en al menos dos unidades de superficie, conteniendo cada una de las unidades de superficie pigmentos de efecto en forma de plaquita y un aglutinante, comprendiendo una primera unidad de superficie un primer pigmento de efecto en forma de plaquita, el cual se basa en plaquitas de soporte revestidas y presenta una capa exterior de un material inorgánico no metálico, y comprendiendo una segunda unidad de superficie un segundo pigmento de efecto en forma de plaquita, el cual se basa en plaquitas de soporte revestidas y presenta una capa exterior de un agente de modificación de la superficie orgánico y, por debajo de la capa exterior de un agente de modificación de la superficie orgánico, una capa de un material inorgánico no metálico, pudiendo captarse ópticamente al mismo tiempo la primera y la segunda unidad de superficie a simple vista y presentando índices de variación diferentes entre sí.
- 10 2. Imagen impresa según la reivindicación 1, caracterizada porque la primera y la segunda unidad de superficie se encuentran adyacentes directamente una junto a la otra.
3. Imagen impresa según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el agente de modificación de la superficie orgánico contiene siloxanos organofuncionales.
- 15 4. Imagen impresa según la reivindicación 3, caracterizada porque los siloxanos organofuncionales presentan grupos fluoroalquilo y grupos aminoalquilo.
5. Imagen impresa según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el primer y el segundo pigmento de efecto en forma de plaquita se diferencian únicamente por la capa exterior de un agente de modificación de la superficie orgánico sobre el segundo pigmento de efecto en forma de plaquita.
- 20 6. Imagen impresa según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque en el caso del primer y del segundo pigmento de efecto en forma de plaquita se trata de pigmentos nacarados, de pigmentos de interferencia, de pigmentos de efecto metálico o de pigmentos variables ópticamente.
7. Imagen impresa según la reivindicación 6, caracterizada porque los primeros y/o segundos pigmentos de efecto en forma de plaquita también presentan propiedades magnéticas, de conducción eléctrica o de luminiscencia.
- 25 8. Imagen impresa según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque presenta una marca láser.
9. Imagen impresa según la reivindicación 8, caracterizada porque la marca láser se encuentra sobre la primera y/o la segunda unidad de superficie.
- 30 10. Imagen impresa según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque en el caso del sustrato se trata de papel, cartón, papel para pared, material tejido, plástico, metal, cerámica, vidrio, madera, material textil o de un material compuesto de uno o varios de los materiales mencionados anteriormente.
11. Imagen impresa según la reivindicación 10, caracterizada porque en el caso del papel se trata de un papel para billetes de banco.
- 35 12. Procedimiento para la producción de una imagen impresa según la reivindicación 1, aplicándose y solidificándose una primera tinta de impresión, que contiene un primer pigmento de efecto en forma de plaquita, el cual se basa en una plaquita de soporte revestida y presenta una capa exterior de un material inorgánico no metálico, y un aglutinante, sobre un sustrato, dando lugar a la formación de una primera unidad de superficie de una imagen impresa, y aplicándose y solidificándose una segunda tinta de impresión, que contiene un segundo pigmento de efecto en forma de plaquita, el cual se basa en una plaquita de soporte revestida y presenta una capa exterior de un agente de modificación de la superficie orgánico y, por debajo de la capa exterior de un agente de modificación de la superficie orgánico, una capa de un material inorgánico no metálico, y un aglutinante, sobre un sustrato, dando lugar a la formación de una segunda unidad de superficie de una imagen impresa, aplicándose la primera y la segunda unidad de superficie con una separación entre sí sobre el sustrato, pudiendo detectarse ópticamente al mismo tiempo a simple vista, y presentando la primera y la segunda unidad de superficie índices de variación diferentes entre sí.
- 40 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la primera y la segunda unidad de superficie se aplican sobre el sustrato de manera adyacente directamente una junto a la otra.
- 45 14. Procedimiento según la reivindicación 12 o 13, caracterizado porque la capa exterior del segundo pigmento de efecto contiene siloxanos organofuncionales.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque en el caso de los siloxanos organofuncionales se trata siloxanos que contienen grupos fluoroalquilo y grupos aminoalquilo.
16. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado porque la primera y/o la segunda tinta de impresión es una tinta de serigrafía, una tinta de huecograbado, una tinta de flexografía o una tinta de calcografía.
- 5
17. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 12 a 16, caracterizado porque la primera y/o la segunda unidad de superficie se proveen de una marca láser.
18. Uso de una imagen impresa según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11 como elemento de decoración, como elemento funcional o como característica de seguridad sobre un producto.
- 10
19. Uso según la reivindicación 18, caracterizado porque en el caso del producto se trata de billetes de banco, de cheques, de tarjetas de crédito, de acciones, de pasaportes, de documentos de identidad, de carnets de conducir, de entradas, de sellos de valor, de etiquetas, de materiales de embalaje o de precintos.

Fig. 1:

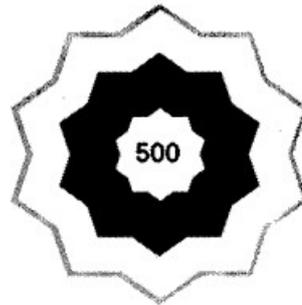


Fig. 2:



Fig. 3:



Fig. 4:

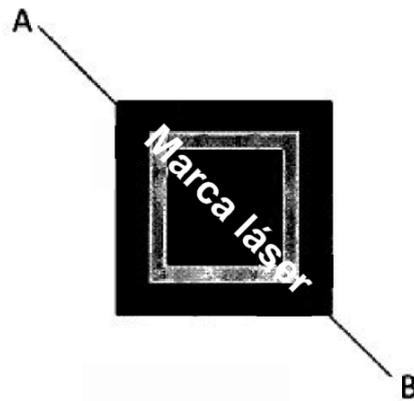


Fig. 4a:



Fig. 5

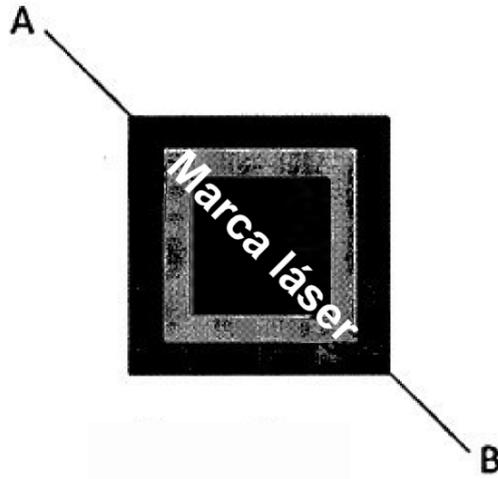


Fig. 5a

