

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 359**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/00** (2006.01)

**C09D 5/36** (2006.01)

**C09D 11/037** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.08.2002 PCT/EP2002/09133**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.03.2003 WO03020834**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.08.2002 E 02767390 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 1421143**

54 Título: **Composición de tinta que comprende pigmentos ópticamente variables, uso de la composición, pigmento ópticamente variable y método para el tratamiento de dicho pigmento**

30 Prioridad:

**28.08.2001 EP 01120499**

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

**25.04.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VUARNOZ, ALINE;  
AMREIN, OLIVIER y  
VEYA, PATRICK**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 665 359 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**

Composición de tinta que comprende pigmentos ópticamente variables, uso de la composición, pigmento ópticamente variable y método para el tratamiento de dicho pigmento

5 La invención se relaciona con pigmento variable ópticamente pasivado, un método para la preparación de dicho pigmento ópticamente variable pasivado, una composición de tinta que comprende dicho pigmento ópticamente variable pasivado, el uso de dicha composición de tinta, y un documento que lleva una marca hecha con dicha composición de tinta.

10 Las tintas que contienen pigmento ópticamente variable como un rasgo público de seguridad son ampliamente usadas en billetes y documentos de valor, con objeto de protegerlos de la falsificación mediante equipos de reproducción a color generalmente disponibles, tales como aparatos de copiado a color, escaners e impresoras.

15 Un tipo común de pigmento ópticamente variable se basa en una estructura de interferencia óptica en capas. Típicamente la estructura de interferencia tiene por lo menos una capa reflectora metálica, por lo menos una capa dieléctrica transparente y por lo menos una capa metálica semitransparente. Los metales como aluminio, oro, cobre o plata son usados como la capa reflectora metálica, los compuestos químicos como fluoruro de magnesio, dióxido de silicio u óxido de aluminio son usados como la capa dieléctrica transparente y metales como cromo o níquel son usados como la capa metálica semitransparente.

20 La luz blanca incidente es refleja parcialmente en la capa superficial semitransparente del pigmento, y parcialmente en la capa metálica subyacente. La diferencia en la ruta óptica entre ambas partes de luz reflejada, da como resultado la interferencia constructiva o destructiva, dependiendo de la longitud de onda, es decir aumenta la reflectividad para ciertas longitudes de onda y la reduce para otras. Esta discriminación espectral es percibida por el ojo humano como la aparición de color. Para diferentes ángulos de visión, la diferencia en la ruta óptica cambia, lo cual hace que el material en capas exhiba color dependiente del ángulo.

25 Los pigmentos ópticamente variables son manufacturados usualmente mediante deposición al vacío de las diferentes capas requeridas, sobre una red flexible. Después de la deposición del número deseado de capas, se retira la pila de capas de la red, bien sea disolviendo la red en un solvente adecuado, o mediante el arrastre del material ópticamente variable de la red. El material ópticamente variable es así desintegrado hasta hojuelas que tienen que ser procesadas adicionalmente para ajustar la aplicación propuesta, por ejemplo mediante trituración, molienda, etc. El producto resultante consiste en hojuelas planas con bordes rotos y formas irregulares y diferentes relaciones de aspecto. La hojuela tiene dos superficies planas paralelas, que muestran dichas propiedades de interferencia.

30 El término "relación de aspecto" define la relación entre la extensión de la hojuela en las dimensiones planas del espesor de la pila de capas de interferencia. La primera es generalmente del orden de 5 a 40  $\mu\text{m}$ , mientras la última es generalmente del orden de 1  $\mu\text{m}$ .

35 Una realización práctica de la hojuela de pigmento ópticamente variable se basa en una pila simétrica de Cr /  $\text{MgF}_2$  / Al /  $\text{MgF}_2$  / Cr, donde el espesor de las capas de absorción de cromo es 3.5 nm, el de la capa dieléctrica de  $\text{MgF}_2$  está entre 200 y 600 nm, y el de la capa reflectora de aluminio es aproximadamente 60 nm. Las capas superficiales de cromo constituyen adicionalmente una protección eficiente de las capas subyacentes de  $\text{MgF}_2$  y Al contra el ataque químico.

40 Sin embargo, en el área de bordes rotos, las capas interiores de la pila son accesibles y no están cubiertas por ninguna capa protectora. Por razones ambientales, las formulaciones de tinta a base de agua son usadas y requeridas ahora ampliamente. Sin embargo, al valor de pH de tintas a base de agua, puede ocurrir corrosión de ciertos materiales del pigmento ópticamente variable.

45 Por ejemplo, las formulaciones de tinta que contienen emulsiones acrílicas transmitidas por agua tienen generalmente un valor de pH en el intervalo de 7.0 a 8.5. Bajo estas condiciones, el aluminio puede ser atacado, en particular la presencia de grupos carboxílicos y otros agentes químicos que forman complejos con el ión  $\text{Al}^{3+}$ . Simultáneamente se libera hidrógeno gaseoso, soplando la estructura de interferencia de las hojuelas, destruyendo el efecto de color ópticamente variable. El fluoruro de magnesio de las capas dieléctricas puede ser disuelto también en agua, lo cual destruye también el pigmento de interferencia, y así el efecto de color ópticamente variable.

50 Los documentos de EEUU 5527848 y 5658976 describen la pasivación de pigmentos ópticamente variables, mediante tratamiento de las hojuelas de pigmento con soluciones de sales metálicas de metal de transición y de tierras raras, las cuales crean un recubrimiento delgado sobre la superficie del pigmento. Los documentos de EEUU 5545677, 5552458 y 5498781 y EP 0688833 describen la pasivación de pigmentos ópticamente variables, mediante la modificación de los pigmentos en una reacción química con un grupo funcional silano. Estos pigmentos

modificados son usados para preparar una formulación de recubrimiento pigmentada.

5 El documento EP 1 090 963 A1 describe que sobre la superficie de un pigmento escamoso con un brillo perlino, un óxido metálico hidratado y uno o más fosfatos son recubiertos uno después de otro. Los óxidos metálicos están presentes para actuar como un aglutinante entre el pigmento escamoso y el fosfato. El pigmento en sí mismo no es cubierto por un fosfato. Dicho documento no aborda el problema de la sensibilidad a la corrosión.

El documento EP-A-0 984 043 A1 está relacionado con el problema de la sensibilidad a la corrosión de la capa reflectora de un pigmento ópticamente variable. A este respecto, este documento sugiere usar como un material para la capa reflectora una aleación de Al en lugar de un metal tal como Al. No se menciona el problema de la corrosión de una capa adicional de dichos pigmentos ópticamente variables, es decir de la capa dieléctrica.

10 En Müller, Tenside Surf. Det 37(2000), 241-244, se describe el efecto de tensioactivos específicos para pigmentos de aluminio y pigmentos de zinc, pero no para pigmentos ópticamente variables.

El documento US 6,127,462 está relacionado con soluciones estables de epoxi silano. Dicho documento no está relacionado con la resistencia a la corrosión de pigmentos ópticamente variables.

15 El documento WO 93/03103 A1 está relacionado con composiciones químicas a base de agua para impresión para serigrafía. Dicho componente no se relaciona con la resistencia a la corrosión de pigmentos ópticamente variables.

20 Bleikom (SPIE Vol. 33314 (1998), 223-230, describe la estructura de pigmentos ópticamente variables. en particular, Bleikolm establece que tales pigmentos ópticamente variables comprenden una pila de interferencia de varias capas de una capa reflectora (tal como aluminio), capas dieléctricas (tales como difluoruro de magnesio) y capas semitransparentes (tales como capas de cromo). Bleikolm guarda silencio respecto al suministro de una capa de pasivación sobre cualquiera de dichas capas.

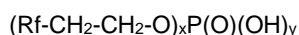
El documento WO 00/22049 A1 se relaciona con una composición de tinta que comprende dos tipos diferentes de pigmentos ópticamente variables. Dicho documento guarda silencio respecto al suministro de una capa de pasivación sobre cualquiera de dichos pigmentos ópticamente variables.

25 Es un objeto de la presente invención proteger pigmentos ópticamente variables del tipo mencionado, con objeto de reducir o inhibir la oxidación de sus capas metálicas y la disolución de sus capas dieléctricas. La naturaleza química de los diferentes materiales de la construcción de varias capas de Cr / MgF<sub>2</sub> / Al / MgF<sub>2</sub> / Cr de dichos pigmentos ópticamente variables requiere de manera notable una selección específica del agente de pasivación.

30 Es un objeto adicional de la presente invención usar tales pigmentos protegidos en composiciones de tinta. Un objeto particular de la presente invención es una formulación de tinta de serigrafía a base de agua, que contiene un sistema de pasivación para dichos pigmentos ópticamente variables.

Estos y otros objetos son logrados por la invención de acuerdo con las reivindicaciones independientes.

35 Una composición de tinta de acuerdo con la invención comprende un sistema aglutinante orgánico, agua, y un pigmento seleccionado del grupo de pigmentos de interferencia que comprenden una pila en capas de diferentes materiales, en la que por lo menos una de las capas es una capa reflectora hecha de Al que tiene por lo menos una superficie químicamente expuesta y por lo menos una de las capas es una capa dieléctrica hecha de MgF<sub>2</sub> que tiene por lo menos una superficie químicamente expuesta, y por lo menos una de las capas es una capa metálica semitransparente hecha de Cr, y dichos materiales comprenden uno o más metales y/o compuestos metálicos inorgánicos, donde dicho metal y/o compuesto metálico inorgánico es sensible a la corrosión y en la que por lo menos la superficie químicamente expuesta de dicha capa reflectora y dicha capa dieléctrica al borde de dicha pila de capas están sustancialmente cubiertas por un agente de pasivación, que es seleccionado del grupo de ésteres orgánicos y ésteres orgánicos fluorados de ácido fosfórico, que tienen la fórmula estructural:



en la que:  $R_f = F-(CF_2-CF_2)_z$

45  $x = 1$  o  $2$

$y = 2$  o  $1$

$x + y = 3$

$Z = 1$  a  $7$ .

El término "tensioactivo" describe compuestos químicos que combinan dos diferentes tipos de funcionalidades

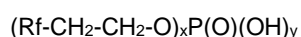
químicas, es decir una parte hidrófoba, llamada la "cola" del tensioactivo, y que es soluble en solventes con baja polaridad (tales como hidrocarburos), y una parte polar o hidrofílica, llamada la "cabeza" del tensioactivo, la cual es soluble en solventes con elevada polaridad (tal como agua). La "cabeza" del tensioactivo puede ser cargada (aniónico o catiónico) o puede estar sin carga. Un tensioactivo puede tener más de una cabeza y/o más de una cola.

Los tensioactivos son así capaces de disolver entidades polares en un medio no polar mediante el ensamble sobre la superficie de la entidad polar, con la cabeza polar del tensioactivo apuntando a la entidad y la cola no polar del tensioactivo apuntando al medio no polar. De manera similar, los tensioactivos pueden disolver también entidades no polares (tales como grasa) en un medio polar (tal como agua).

Un tensioactivo puede consistir en un grupo ácido fosfórico como la "cabeza" y una cadena orgánica (por ejemplo un hidrocarburo o un hidrocarburo fluorado) como la "cola" o las "colas". Dichos grupos de cola pueden estar unidos al ácido fosfórico mediante esterificación, dando como resultado fosfatos. El ácido fosfórico puede suministrar hasta tres grupos hidroxilo para la esterificación. Además, el ácido fosfórico parcialmente esterificado actúa como un amortiguador a través de la cantidad de grupos hidroxilo con protón y sin protón. Esto permite usarlos como agentes de control de pH.

Además, los grupos hidroxilo y el átomo de oxígeno de los fosfatos son capaces de actuar como agentes formadores de complejos hacia los iones metálicos electrofílicos. "Formadores de complejos" indica aquí una interacción electrostática entre un ligando nucleofílico (grupos hidroxilo y/o átomos de oxígeno del ácido fosfórico) y un catión electrofílico, tal como  $H^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , etc., dando como resultado un enlace químico (unión) del ligando al catión. La unión de un ligando a un catión puede dar como resultado bien sea un complejo molecular, donde un catión está completamente rodeado por ligandos, o en un complejo superficial, donde un catión es parte de una superficie sólida (óxido, fluoruro, etc.), que tiene su lado libre, expuesto ocupado por uno o más ligandos.

Los agentes de pasivación para pigmentos ópticamente variables de los tipos mencionados anteriormente, son hallados en el grupo de los ésteres orgánicos y ésteres orgánicos fluorados de ácido fosfórico que tienen la fórmula estructural:



en la que:  $Rf = F-(CF_2-CF_2)_z$

$x = 1$  o  $2$

$y = 2$  o  $1$

$x + y = 3$

$Z = 1$  a  $7$ .

De modo sorprendente se halló que estos ésteres de ácido fosfórico (fosfatos), que son conocidos y están comercialmente disponibles como tensioactivos, exhiben excelentes propiedades de unión a los diferentes materiales de pigmentos ópticamente variables del tipo  $Cr / MgF_2 / Al / MgF_2 / Cr$ .

De acuerdo con la invención, la composición de tinta comprende pigmentos ópticamente variables en los que las capas reflectoras están hechas de Al. Este metal exhibe propiedades adecuadas para la preparación de los pigmentos ópticamente variables y además excelentes propiedades como capas reflectoras. Las moléculas mencionadas de tensioactivo de fosfato son notablemente capaces de unirse firmemente a estos iones metálicos a través de la "cabeza" de fosfato, y así proteger (pasivar) la hojuela de pigmento ópticamente variable contra el ataque adicional por las sustancias químicas reactivas de los alrededores (formulación de tinta) por sus "colas" de hidrocarburo o de fluorohidrocarburo.

La pasivación del pigmento ópticamente variable puede ser realizada por dos vías. En una primera vía, la composición de tinta comprende el agente de pasivación, y el pigmento ópticamente variable no tratado es añadido directamente a esta composición de tinta. Sin embargo, en una segunda vía también es posible tratar previamente el pigmento ópticamente variable con el agente de pasivación, antes de la incorporación del pigmento dentro de la composición de la tinta.

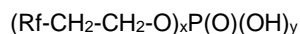
En ambos casos, de acuerdo con la invención, se halló que es benéfica la adición de un exceso del agente de pasivación a la tinta de composición, con objeto de proteger cualquier superficie fresca que, por ejemplo, pueda aparecer durante una operación de mezcla.

De acuerdo con la invención, la composición de tinta comprende pigmentos ópticamente variables que tienen capas dieléctricas hechas de  $MgF_2$ . Se halló que el catión metálico de este compuesto se une firmemente a los grupos

fosfato de cabeza del tensioactivo.

Por ello, la invención permite el uso en medios corrosivos, tales como composiciones de tinta a base de agua, de pigmentos altamente reflectores pero sensibles a la corrosión.

- 5 Particularmente, puede lograrse una pasivación estable, dado que la composición de tinta comprende un agente de pasivación seleccionado del grupo de ésteres orgánicos y ésteres orgánicos fluorados de ácido fosfórico, que tienen la siguiente fórmula estructural genérica:



en la que:  $R_f = F-(CF_2-CF_2)_z$

10  $x = 1 \text{ o } 2$

$y = 2 \text{ o } 1$

$x + y = 3$

$Z = 1 \text{ a } 7$

- 15 El subíndice x indica el número de colas de la molécula de tensioactivo; el subíndice y indica el número de grupos hidroxilo disponibles para la formación de complejo con iones metálicos. La suma de los subíndices x y y es siempre tres. La selección de x y y define también las propiedades del grupo cabeza del tensioactivo. El subíndice z indica el número de entidades  $(CF_2CF_2)$  que están conectadas con la unidad  $CH_2CH_2O$  uniendo la cola al grupo cabeza del tensioactivo. La elección de z selecciona además propiedades específicas del tensioactivo respecto a solubilidad en diferentes solventes. Se halló que las moléculas de tensioactivo de la fórmula estructural descrita, que tienen un z que varía de uno a siete, tienen propiedades adecuadas para el uso propuesto como un agente de pasivación para pigmentos ópticamente variables en formulaciones de tinta.

- 20 En una realización preferida de la invención, una composición de tinta contiene el agente de pasivación en una cantidad de 0.5 a 15 % en peso, referida al peso del pigmento ópticamente variable. De modo más preferido está en una cantidad de 1.5 a 6.5 % en peso y una cantidad incluso más preferida es 2.5 a 5.0 % en peso del peso del pigmento ópticamente variable. Se halló que estas cantidades de agente de pasivación eran suficientes para proteger los pigmentos por lo menos con una capa doble de moléculas de tensioactivo, y son por ello capaces de cubrir las capas de metal o dieléctrica del pigmento de manera eficiente contra el ambiente corrosivo de la formulación de tinta. Se encontró también que cantidades similares a las descritas eran suficientes en el tratamiento directo del pigmento ópticamente variable, con objeto de cubrir su superficie activa y obtener pigmento ópticamente variable pasivado de manera ordenada.

- 25 Otro aspecto de la invención es una composición de tinta que comprende pigmento ópticamente variable pasivado y que tiene un valor de pH entre 7.0 a 9.0. Se prefiere un valor de pH para la composición de tinta entre 7.3 y 8.5 y se prefiere más un pH entre 7.5 y 8.0. El valor de pH permite el uso de menores cantidades de agente de pasivación mientras se mantiene la estabilidad a la corrosión de los pigmentos ópticamente variables y se mantienen todavía excelentes propiedades de la composición de tinta antes de la impresión.

- 30 Una realización adicional de la invención es una composición de tinta en la que el agente de pasivación es disuelto en un solvente orgánico. El uso de agentes de pasivación disueltos suministra una mejor disponibilidad de las moléculas de tensioactivo para cubrir la superficie de los pigmentos ópticamente variables y por ello una mejora en el cubrimiento de la superficie.

- 40 En una realización preferida de la invención, el solvente orgánico para disolver el agente de pasivación en la composición de tinta es seleccionado de entre el grupo de glicoléteres o el grupo de glicoles. Estos compuestos suministran una excelente solubilidad de dichos tensioactivos.

- 45 Un aspecto adicional de la invención es una composición de tinta que comprende pigmento ópticamente variable pasivado y un sistema aglutinante que comprende una emulsión de copolímero acrílico o uretano acrílico, un agente de entrecruzamiento, opcionalmente un catalizador y opcionalmente otros aditivos. Las emulsiones de copolímero acrílico o uretano acrílico son seleccionadas de modo que la emulsión es soluble en álcalis. Esta selección permite manufacturar una composición estable de tinta sin el riesgo de precipitación de la emulsión de copolímero de la composición.

- 50 Además, se selecciona una emulsión de copolímero acrílico o de uretano acrílico, que tiene un valor  $T_g$  en el intervalo de temperatura de  $-10^\circ$  a  $50^\circ C$ . El valor  $T_g$  de "transición vítrea" define el intervalo de temperatura dentro del cual la emulsión cambiará desde un estado casi sólido o altamente viscoso (vítrea) a un estado de baja viscosidad (fluido). Se ha hallado que el valor  $T_g$  tiene una influencia importante en la capacidad de procesamiento

de la composición de tinta durante la impresión.

El "agente de entrecruzamiento" es un componente que es capaz de construir una red tridimensional de polímero mediante reacción bien sea con otros componentes de la composición de tinta, o con otras moléculas de agente de entrecruzamiento. En el contexto de este documento "curado" indica la reacción de secado o solidificación o polimerización de la tinta impresa después de imprimir, de manera que la tinta ya no puede i) ser retirada del sustrato y ii) formar pilas con otros sustratos colocados sobre la tinta impresa. Adicionalmente, el curado ejecuta una pasivación de la tinta impresa contra diferentes tipos de tratamientos (agua, solventes, ácidos, bases, etc.) dentro de límites especificados.

El término "injerto" indica la unión estable de la molécula de agente de entrecruzamiento a las moléculas de polímero de las emulsiones de copolímero acrílico o uretano acrílico. Las moléculas modificadas (injetas) tendrán casi las mismas propiedades físicas que antes de la reacción de injerto.

El "catalizador" es un compuesto químico que reduce el umbral de activación para un tipo especificado de reacción y por ello promueve dicha reacción. El catalizador permanecerá en la misma composición química después de la reacción, comparado con antes de ella. Debido a este hecho, un catalizador es requerido sólo en pequeñas cantidades.

"Aditivos" comprende aquellos compuestos y materiales que son usados para ajustar parámetros físicos y químicos de la composición de tinta, tales como el valor de pH, la viscosidad, la consistencia, las propiedades de espuma, las propiedades lubricantes, etc.

En una realización preferida, la composición de tinta comprende una emulsión de copolímero acrílico o de uretano acrílico del sistema aglutinante, que es seleccionado del grupo de polímeros que tienen propiedades de autoentrecruzamiento. Estas propiedades abren la posibilidad de construir una red interconectada que encierra las partículas de pigmento, de modo que ellas adquieren resistencia mejorada contra los tratamientos químicos y físicos.

En una realización adicional preferida, la composición de tinta comprende un agente de entrecruzamiento del sistema de aglutinante, que es seleccionado del grupo de alcoxi silanos sustituidos  $(R_1)_y(R_2O)_zSi$  (en la que  $R_1$ ,  $R_2$  son diferentes sustituyentes,  $y + z = 4$ ), preferiblemente del grupo de trialcóxi silanos monosustituidos ( $y = 1$ ,  $z = 3$ ). Los sustituyentes  $R_1$ ,  $R_2$  del agente de entrecruzamiento comprenden dos funcionalidades químicas diferentes, en las que la primera funcionalidad  $R_1$  es seleccionada de modo que reacciona antes de la impresión y en la que la segunda funcionalidad  $R_2$  es seleccionada para ejecutar el curado de la tinta impresa.

La primera funcionalidad suministra la posibilidad de injertar la emulsión de copolímero acrílico o uretano acrílico con una molécula de agente de entrecruzamiento que es capaz de reaccionar en un segundo paso, sobre una inicialización adicional (segunda funcionalidad). Esto puede ser hecho mediante una corta elevación de la temperatura, la cual inicia la liberación de protones mediante la descomposición de compuestos introducidos por la neutralización de la emulsión, y que inicia en consecuencia el curado de la película de tinta impresa.

"Funcionalidades químicas" indica que un compuesto químico contiene un grupo de átomos que soportan un tipo específico preferido de reacción, por ejemplo grupos -OH o -SH son capaces de reaccionar con ácidos para formar ésteres, con la ayuda de un catalizador. Las diferentes funcionalidades químicas son bien conocidas por una persona experta en la técnica. Usando una elección seleccionada de condiciones (por ejemplo temperatura, solvente, etc.) la persona experta en la técnica es capaz de controlar la reacción de compuestos químicos que contienen más de una funcionalidad química, de modo que reacciona sólo una de las funcionalidades químicas.

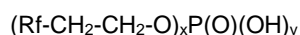
En una realización incluso más preferida de la composición de tinta, el agente de entrecruzamiento del sistema aglutinante es seleccionado de entre el grupo de trietoxisilanos monosustituidos, preferiblemente del grupo de trietoxisilanos epoxi-cicloalifáticos y del grupo de glicidil-trietoxisilanos. Un grupo etoxi como sustituyente  $R_2$  suministra un grupo reactivo que puede ser hidrolizado bajo condiciones controladas y que es susceptible de reaccionar con otros componentes de la formulación de tinta o con el sustrato. La entidad epoxi como sustituyente  $R_1$  es capaz de reaccionar con grupos funcionales de la emulsión de copolímero acrílico o uretano acrílico, creando una red formada previamente, antes del proceso de impresión.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a una composición de tinta que comprende una cantidad de agente de entrecruzamiento en un intervalo entre 0.25 y 3.0 % en peso, referida al peso total de la composición. Una composición preferida de tinta comprende una cantidad de agente de entrecruzamiento entre 0.5 y 2 % en peso y una composición de tinta incluso más preferida comprende una cantidad de agente de entrecruzamiento entre 1 y 2 % en peso. Se encontró que las cantidades descritas imparten suficiente resistencia a la tinta impresa y curada.

Preferiblemente la composición de tinta contiene pigmento ópticamente variable en cantidades que varían entre 10 y 25 % en peso del peso total de la composición. Se prefiere una composición de tinta con una cantidad de pigmento ópticamente variable de 12 a 20 % en peso y se prefiere incluso más una cantidad de 15 a 18 % en peso.

Las cantidades divulgadas de pigmento ópticamente variable dan como resultado una composición de tinta que exhibe una excelente cobertura de color y ofrece la posibilidad de fácil detección visual y/o en máquina de las propiedades ópticas de la tinta impresa y curada.

- 5 De acuerdo con la invención, se usan pigmentos de interferencia de capa delgada ópticamente variables, los cuales se caracterizan porque la superficie de dicho pigmento está cubierta con un agente de pasivación. Dicho agente de pasivación es seleccionado de entre el grupo de ésteres orgánicos y ésteres orgánicos fluorados de ácido fosfórico (fosfatos) que tienen la fórmula estructural:



- 10 en la que:  $R_f = F-(CF_2-CF_2)_z$

$$x = 1 \text{ o } 2$$

$$y = 2 \text{ o } 1$$

$$x + y = 3$$

$$Z = 1 \text{ a } 7.$$

- 15 Como ya se mencionó anteriormente, el tensioactivo actúa primariamente como un mediador entre los componentes hidrofílico e hidrófobo, y puede así por ejemplo, disolver grasa en agua o viceversa. Aparte de ser tensioactivo, el grupo cabeza de fosfato del tensioactivo es un buen formador de complejos y por ello es susceptible de unirse en sí mismo a iones metálicos y a superficies que contienen iones metálicos.

- 20 Un aspecto adicional de la invención se refiere a un método para la pasivación de pigmentos ópticamente variables, donde dicho método incluye los siguientes pasos:

1. a) suministre un agente de pasivación o una solución de dicho agente de pasivación y disuélvalo en un solvente orgánico;
2. b) añada agua a la solución resultante del paso a) y mezcle completamente;
3. c) ajuste el pH de la mezcla hasta un valor entre 7.3 y 8.5; preferiblemente entre 7.5 y 8.0;

- 25 4. d) disperse pigmento ópticamente variable en la mezcla obtenida en el paso (c).

La disolución del agente de pasivación en un solvente orgánico, seguida por la adición de agua y ajuste de pH suministra un tensioactivo disperso en solución. El ajuste del valor de pH antes de la adición del pigmento ópticamente variable evita o reduce el riesgo de una posible reacción de la forma ácida del tensioactivo con el pigmento ópticamente variable. Este método permite reducir a un mínimo la cantidad de tensioactivo necesario, para pasivar las superficies del pigmento ópticamente variable.

- 30 En una realización preferida de la invención, el método de pasivación de pigmentos ópticamente variables comprende el uso de dicho agente de pasivación en cantidades que varían entre 0.5 y 15 % en peso referidas al peso total del pigmento ópticamente variable. Se prefieren más cantidades que están entre 1.5 y 6.5 % en peso e incluso se prefieren más cantidades que están entre 2.5 a 5.0 % en peso. Como ya se mencionó anteriormente, estas cantidades permiten una excelente cobertura de superficie de las hojuelas de pigmento.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método de pasivación de pigmentos ópticamente variables, en el que el solvente orgánico es seleccionado de entre el grupo de glicol éteres o del grupo de glicoles. Se encontró que estos tipos de solventes permiten la adecuada solvatación del tensioactivo.

- 40 Todavía otro aspecto de la invención se refiere a un método de pasivación de pigmentos ópticamente variables en el que el valor de pH de la solución que contiene el agente de pasivación es ajustado preferiblemente a un pH de 7.3 a 8.5 y más preferiblemente ajustado a un pH de 7.5 a 8.0. Se halló que estos valores dan como resultado cantidades mínimas de especies corrosivas, es decir ácido fosfórico e ion hidróxido, poblando la solución de pasivación, y permiten por ello usar una cantidad mínima de agente de pasivación respecto al pigmento ópticamente variable, y todavía lograr una eficiente pasivación.

- 45 Un aspecto adicional de la invención se refiere al uso de dicha composición de tinta que comprende dichos pigmentos ópticamente variables pasivados para impresión en serigrafía, flexo o huecograbado a base de agua. Tradicionalmente, aquellas técnicas de impresión están notablemente atadas a grandes cantidades de solventes orgánicos que son añadidos a la tinta, con objeto de obtener la baja viscosidad requerida para aplicación, y que tiene que evaporarse después de la impresión. Las tintas a base de agua se basan en emulsiones de polímero en

5 agua y evitan por ello potenciales riesgos de salud para los trabajadores de impresión, mientras son al mismo tiempo amigables con el medio ambiente. Las formulaciones de tinta a base de agua son casi incompatibles con pigmentos ópticamente variables, en que tienen una vida útil muy corta, debido a la degradación del pigmento. La presente invención permite formular tintas a base de agua, que contienen pigmentos ópticamente variables mientras tienen vida útil comparable a las tintas a base de solvente, que contienen los mismos pigmentos.

10 Un aspecto adicional de la invención se refiere a la marcación de un documento que es obtenido mediante impresión de la composición de tinta de la invención, por serigrafía, flexo o huecograbado. Las marcas que contienen el pigmento ópticamente variable pasivado exhiben excelente resistencia contra los agentes químicos y físicos, comparadas con marcas similares que contienen el mismo pigmento ópticamente variable pero no pasivado. Las marcas que contienen pigmento ópticamente variable pasivado exhiben también rasgos ópticos mejorados (tales como lo indican los valores medidos de croma y desplazamiento de color) comparados con las marcas que contienen pigmentos ópticamente variables que no son pasivados. También mejora la estabilidad de largo plazo del color de las impresiones que contienen pigmento ópticamente variable pasivado.

15 Un aspecto adicional de la invención se requiere a un documento que lleva la marca obtenida mediante impresión con una tinta de acuerdo con la invención.

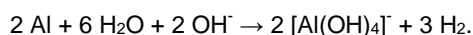
La invención será explicada ahora en más detalle mediante ejemplos no limitantes respecto a la pasivación de pigmentos ópticamente variables y a composiciones de tinta que son dadas para propósitos de ilustración.

Lista de abreviaturas:

- Imicure EMI-24 (Air Products) 2-etil-4-metilimidazol
- 20 •AMP-95 (Angus Chemie GmbH) 2-amino-2-metil-1-propanol, solución al 95%
- DMA Fluka (N,N'-dimetiletanolamina)
- Neocryl XK-11 NeoResins/ Avecia
- Neocryl XK-14 NeoResins/ Avecia
- Neocryl BT-9 NeoResins/ Avecia
- 25 •Neocryl BT-20 NeoResins/ Avecia
- Armirez CR2900 Westvaco
- CoatOSil®1770 Witco Co.beta-(3,4-epoxiciclohexil) etiltriatoxisilano
- CoatOSil® Y-11988 Witco Co emulsión al 40% de CoatOSil® 1770 en agua
- CX-100 NeoResins/ Avecia compuesto de poliaziridina
- 30 •Zonyl® UR Dupont fluorotensioactivo

Pasivación de pigmentos ópticamente variables

35 Los pigmentos ópticamente variables (OVP) usados en los ejemplos descritos comprenden 3 materiales diferentes, notablemente una película delgada de aluminio (Al), una capa dieléctrica de fluoruro de magnesio (MgF<sub>2</sub>) y una capa muy delgada de cromo (Cr). Se sabe que bajo condiciones alcalinas el aluminio es atacado por el agua, de acuerdo con la ecuación química:



40 A su vez el fluoruro de magnesio, MgF<sub>2</sub>, es ligeramente soluble en agua. El análisis cualitativo y cuantitativo de residuos solubles en agua (Mg, Al, Cr) de los pigmentos ópticamente variables fueron obtenidos usando espectrometría de absorción atómica, un método analítico bien conocido por los expertos en la técnica. Las concentraciones de Mg, Al y Cr solubles fueron así medidas en las soluciones sobrenadantes obtenidas después de dispersar pigmento ópticamente variable en agua a pH = 8.5. A continuación se hizo seguimiento a la evolución de dichas concentraciones, durante un período de tiempo de 2 meses.

#### 45 **Ejemplo I**

Pasivación directa en agua:



## ES 2 665 359 T3

- 5 Se disuelven 1.4 g de la forma ácida del agente de pasivación Zonyl®UR en 10 mL de butilglicol. Se diluye la solución hasta 100 mL con agua desionizada. Se ajusta el pH con DMA (N,N'-dimetiletanolamina). Se dispersan 5 g de OVP en 95 g de la solución descrita anteriormente (muestra 1) a T = 25°C. Se filtra la dispersión de OVP después de 1 día, 1, 2, 3 semanas y 2 meses. Se diluyen los filtrados hasta 200 mL, y se analizan por EAA. Como una referencia, el mismo procedimiento es ejecutado sobre OVP no pasivado (Referencia 1).

Resultados del análisis EAA de OVP pasivado y no pasivado en solución de pH 8.5 a tiempos de reacción variables.

t/días	1	7	14	21	60
OVP pasivado (muestra 1)					
Mg*	3.0	3.5	4.0	4.0	6.0
Al*	0.84	0.28	0.62	0.60	2.11
Cr*	1.22	1.49	1.43	1.38	1.51
OVP no pasivado (Referencia 1)					
Mg*	24.0	27.0	25.0	27.0	31.5
Al*	1.67	0.91	0.98	0.60	1.03
Cr*	0.02	0.01	0.03	0.05	0.00
*: Concentraciones de átomos en ppm					

- 10 El agente de pasivación reduce la concentración de Mg y Al a un valor de pH de 8.5, comparado con las muestras no pasivadas, excepto para la concentración de Al a los 60 días de tiempo de reacción. La concentración de Cr es más alta que la del OVP que no ha sido pasivado. El agente de pasivación parece formar complejos y estabilizar los iones Cr en la solución.

- 15 Las moléculas del agente de pasivación se disponen a sí mismas en varias capas y crean así una barrera hidrófoba que evita que las moléculas de agua alcancen la superficie de OVP e hidraten MgF<sub>2</sub>. Se cree que cuando están hidratando al MgF<sub>2</sub>, las moléculas de agua causarían el hinchamiento de la capa dieléctrica y perjudicarían o destruirían el desplazamiento óptico. Estas varias capas evitan además la oxidación de Al causada por el ataque de iones hidróxido.

### Ejemplo II

- 20 Se disuelven 0.5 g de Zonyl®UR en 6 g de dipropilenglicol metiléter y se completa a 100 g con agua desionizada. Se añade AMP-95 para ajustar el pH a 8.5 a T = 25°C. Se dispersan 15 g de OVP verde a azul con 85 g de aquella solución (muestra 2). Se prepara una referencia sin aditivo de pasivación a pH=8.5 (Referencia 2). Después de 24 horas se filtra la dispersión, se lava completamente con agua desionizada, pero no se seca, y se dispersa nuevamente la muestra de OVP en soluciones del mismo pH : 1. con Zonyl®UR (muestra 3) y 2. Sin Zonyl® UR (muestra 4). Se miden las concentraciones de Mg, Al y Cr usando EAA después de 24 horas y 2 semanas de acuerdo con el mismo procedimiento.

Resultados del análisis por EAA de muestras 2 (S2), 3 (S3), 4 (S4) y referencia 2 (R2) a tiempos variables de reacción.

	Mg*/pH=8.5				Al*/pH=10				Cr*/pH=8.5			
	S2	S3	S4	R2	S2	S3	S4	R2	S2	S3	S4	R2
1 d	3.0	10.5	11.0	10.0	4.72	4.19	9.58	8.82	1.22	0.02	0.01	0.02

## ES 2 665 359 T3

	Mg*/pH=8.5				Al*/pH=10				Cr*/pH=8.5			
	S2	S3	S4	R2	S2	S3	S4	R2	S2	S3	S4	R2
14 d	4.0	19.2 5	19. 0	15. 0	4.2 2	2.0 9	1.5 6	1.0	1.4 3	0.0 4	0.0 2	0.0 3

\*: Concentraciones de átomos en ppm

El método descrito usa una relación de Zonyl®UR a OVP verde/azul que es seis veces más baja comparada con muestra 1, por ello los valores de concentraciones son diferentes.

- 5 La fina dispersión de Cr metálico en forma de hojuelas o agrupaciones nanoscópicas actúa en la presencia de agente de pasivación como una ayuda muy efectiva de humectación y dispersión. Estas nanopartículas de Cr provienen del "polvo" causado por la operación de trituración durante la fabricación de OVP. El agente de pasivación se despegar del "polvo" de la superficie del OVP y lo dispersa en agua de una manera muy efectiva. Las nanopartículas son demasiado pequeñas para ser separadas por filtración. El Cr ya no está presente en solución cuando el OVP es filtrado, lavado y colocado nuevamente en las mismas condiciones. Sin embargo, la concentración de Cr es muy baja [Cr]<1.5 ppm.

### Ejemplo III

Pasivación indirecta en una solución no acuosa

- 15 Se disuelven 0.5 g de Zonyl®UR en 6.0 g de dipropilenglicol metiléter y se añade 0.14 g de AMP-95 para neutralizar el aditivo de pasivación. Se añade esta solución al OVP (15 g). La mezcla es realizada manualmente con objeto de lograr una buena humectación, y se deja la mezcla por 24 horas. Se añaden 7.22 g de esta mezcla que contiene 5 g de OVP puro, a una solución acuosa (total: 100 g) a pH = 8.5 y T = 25°C. Se separa por filtración la dispersión después de 24 horas y 2 semanas, se completan las soluciones a 200 mL y se analizan por EAA (Muestra 5).

- 20 Resultados del análisis por EAA de muestras 1 (S1) y 5 (S5) y referencia 1 (R1) a tiempos variables de reacción.

	Mg*/pH=8.5			Al*/pH=10.0			Cr*/pH=8.5		
	S1	R1	S5	S1	R1	S5	S1	R1	S5
1 d	3.0	30.2	14.5	4.72	0.88	1.07	1.22	0.0	0.03
14 d	4.0	19.75	18.25	4.22	0.42	1.22	1.43	0.0	0.03

\*: Concentraciones de átomos en ppm

- 25 Con una concentración igual de OVP, a pH=8.5, la concentración inicial de Mg (14.5 ppm) es mucho mayor después de 24 horas, comparada con la muestra 1 (3 ppm), pero significativamente inferior a una referencia sin pasivación (30.2 ppm). Las concentraciones de Mg tienden a alcanzar el mismo valor después de 2 semanas (19.75 ppm).

### Ejemplo IV

Influencia de diferentes concentraciones de Zonyl®UR:

- 30 Se añaden 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1 y 2g de Zonyl®UR a 6 g de dipropilenglicol metiléter, se ajusta el valor de pH a 8.5 con AMP-95. Se añade agua adicional para completar la solución a 85 g. Se dispersan 15 g de OVP verde/azul (muestra 6) o 15 g de Chromaflair® magenta/oro (muestra 7) en esta solución. Se separan por filtración OVP pasivado o Chromaflair® pasivado después de 24 horas y 2 meses respectivamente, se completan las soluciones a 200 mL y se analizan por EAA.

Los pigmentos Chromaflair® han sido tratados térmicamente para detener la hidrólisis en condiciones climáticas difíciles (desarrollado para la industria de los carros).

Concentraciones resultantes de Mg para diferentes cantidades de Zonyl®UR a pH 8.5 y a T=25°C:

	0 %	0.1 %	0.25 %	0.5 %	1 %	2 %
<b>Muestra 6</b>						
1 día	24.0	6.0	3.5	2.0	2.5	4.0
60 días	31.5	12.32	10.33	5.82	3.28	3.78
<b>Muestra 7</b>						
1 día	9.5	3.1	1.1	1.6	2.2	4.1
60 días	34.88	23.88	9.71	6.5	2.13	3.78

- 5 Como puede verse a partir de la tabla, la concentración de Mg depende de la concentración de Zonyl®UR. La concentración óptima está comprendida entre 0.25 y 1%, idealmente en 0.5%. La relación OVP/Zonyl®UR debería mantenerse entre 1.5 y 6.5.

10 Para OVP con 0.5% de Zonyl®UR, la concentración de Mg se divide por 12 dentro de 24 horas. Después de 2 meses la concentración de Mg aumenta pero es todavía cinco veces inferior a 0.5% de Zonyl®UR y ocho veces a 1% que sin Zonyl®UR.

Para Chromaflair®, con 0.5 % de Zonyl®UR la concentración de Mg se divide por 6 dentro de 24 horas. Después de 2 meses la concentración de Mg aumenta pero es todavía 5 veces inferior a 0.5% de Zonyl®UR y 16 veces a 1% que sin Zonyl®UR.

La concentración de Mg es dos veces inferior con un pigmento Chromaflair® comparado con un pigmento OVP.

### 15 **Ejemplo V**

Composiciones de tinta a base de agua de un componente con pigmentos ópticamente variables pasivados para aplicación en impresión rotativa de serigrafía.

20 Las tintas a base de agua para serigrafía con desplazamiento de color o pigmento ópticamente variable son aplicadas sobre papel de billete de seguridad usando un equipo de recubrimiento automático manual (barra de recubrimiento manual bar no 3, espesor de película húmeda de 24 µm). Se seca la tinta aplicada por 30 segundos a 80°C y se revisa la adhesión con una uña de dedo.

25 Las resistencias química y física son medidas normalmente con solventes, sangrado ácido y alcalino a temperatura ambiente o temperatura elevada, maceración húmeda (=WC) y maceración seca (=DC), fricción húmeda (=WR) y fricción seca (=DR), pruebas de lavandería (especificaciones establecidas por INTERPOL en la 5ª Conferencia Internacional sobre Moneda y Falsificación en 1969, o por los métodos de prueba de Bureau of Engraving and Printing como se establece en BEP-88-214 (TN) sección M5). Las resistencias a lavandería, fricción húmeda y sangrado alcalino son normalmente las de logro más difícil.

30 Las pruebas de maceración húmeda y seca fueron ejecutadas en un instrumento IGT. Se enrolla e introduce en un tubo una impresión de aproximadamente 5x5 cm. El rollo de papel es triturado en el tubo usando una pieza metálica que tiene el mismo diámetro. Se analiza la pieza de papel y se enrolla nuevamente en otra dirección (a 90°). Después de 4x, se gira la impresión al otro lado. Se repite la operación 4x (húmedo) o 8x (seco). La prueba húmeda es realizada en las mismas condiciones usando una impresión que ha sido sumergida en agua por 10 minutos.

35 Las pruebas de fricción fueron realizadas con un instrumento Prüfbau. Condiciones: pruebas de fricción seca, 100 x con un peso de 610 g y pruebas de fricción húmeda después de haber sumergido las muestras por 10 minutos en agua.

La primera prueba de lavandería, llamada solución de lavandería con agitación, es ejecutada usando un reactor de 1L, que comprende un agitador mecánico, una manta de calentamiento, que contiene 500mL de agua, 2.5g de polvo industrial de lavandería (Persil, Henkel o equivalente) y 5 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Se colocan en el reactor tres

## ES 2 665 359 T3

muestras impresas (cuadrados con borde de 5x5 cm), se agita y se calienta por 30 minutos. Se lavan las muestras usando agua destilada y se secan por 2 horas a 40°C. El resultado es estimado sobre un promedio de tres muestras. La agitación mecánica lenta y elevada temperatura de esta prueba es la ilustración de una prueba química específica.

- 5 La segunda prueba de lavandería, llamada prueba de máquina de lavado, es ejecutada usando una máquina estándar de lavado (Lavamat W 1020, AEG) con 2 kilogramos de tela de algodón y 100 mL de polvo de lavandería (Persil, Henkel). Se colocan las muestras impresas (cuadrados con borde de 5x5cm) en bolsas individuales de algodón. La prueba de lavandería es realizada a 95°C por 40 minutos. El resultado es estimado sobre un promedio de tres muestras. La buena mezcla en bolsas individuales y la elevada temperatura es la ilustración de una prueba física específica.

10

La alteración de la tinta es estimada visualmente de acuerdo con la siguiente escala:

Nota	Alteración visual de la quinta
6	Sin alteración
5	0-20%
4	20-33%
3	33-50%
2	50-66%
1	66-80%
0	80-100%

Las muestras 8 y 10 consisten en pigmentos ópticamente variables pasivados. Las muestras 9 y 11 contienen los mismos pigmentos ópticamente variables, pero en un estado no pasivado. Las muestras de tinta son preparadas siguiendo este procedimiento:

15

Muestra 8:

1. Pasivación de pigmento in situ en agua:

Propilenglicolmetiléter	6.0
Zonyl UR	0.5
Agua	22.0
OVP verde/azul	15.0
AMP-95	0.25

A una solución de Zonyl®UR en propilenglicolmetiléter se añade agua a 50°C. Además, se añade OVP a temperatura ambiente durante la mezcla y se mantiene el pH entre 7.5-8.0 con AMP-95. Se dispersa lentamente el pigmento OVP (500 rpm) usando un mezclador de laboratorio, durante 30 minutos.

20

Preparación de la tinta:

Neocrl XK-11	48.0
Jonwax 22	3.0
Byk 024 (BYK-Chemie)	1.9
Byk 025 (BYK-Chemie)	0.1
Aerosil 200 (BYK-Chemie)	1.0
CoatOSil 1770 Witco Co.	1.0
Silwet L-7608 Witco Co.	0.1

- 5 Se introducen todos los componentes en la dispersión de OVP y se agita por 5 minutos a 1000-1500 rpm. Se mide el pH y se ajusta a 7.5-8.0 si es necesario con AMP-95. Se añaden CoatOSil®1770 y Silwet L-7608 como una mezcla a la tinta bajo buena mezcla a 1500 rpm por 15 minutos.

2. Ajuste de la viscosidad:

Agua	1.7
Rheolat 278	0.55

- 10 Se añade cuidadosamente el espesante (Rheolat 278) con objeto de obtener una viscosidad entre 250±50 mPa.s. Si es necesario, se añade AMP-95 para mantener el pH entre 7.5-8.0. Se fabrica la misma tinta sin el agente de pasivación Zonyl®UR (muestra 9). Se prepara de la misma forma también una tinta usando un pigmento Chromaflair<sup>MR</sup> (magenta a oro) con y sin Zonyl®UR (Ejemplos 10 y 11).

Resultados de la composición de tinta con pigmentos ópticamente variables pasivados y no pasivados.

	Muestra 8		Muestra 9		Muestra 10		Muestra 11	
meses	LWM*	LSS*	LWM*	LSS*	LWM*	LSS*	LWM*	LSS*
0	5,5	5,75	4,5	5,25	5,35	5,25	4,3	5,25
1	2,3	5,7	3,7	5,5	5,2	5,6	4,3	5,3
2	1	5,5	2,3	5,7	4,75	5	4,1	5,5

\* LWM: lavandería con máquina de lavado; LSS: solución de lavandería + agitación

### Ejemplo VI

- 15 Estabilidad de una composición de tinta para aplicación en prensa rotativa por serigrafía, respecto a la polimerización.

Se evalúa la viscosidad de las muestras 8 a 11 después de tiempos definidos. Se prepara una serie adicional de muestras de acuerdo con el ejemplo V, excepto que antes del paso tres de la preparación (ajuste de la viscosidad) se madura la composición de tinta durante la noche (muestras 12 a 15).

## ES 2 665 359 T3

	0 d	7 d	14 d	30 d	60 d	90 d
25°C						
S8	220	735	735	835	870	980
S9	250	915	850	870	930	955
S10	260	490	460	480	510	615
S11	250	760	725	785	850	840
40°C						
S8	220	880	900	1090	1575	2540
S9	250	4150	4525	gel.	gel.	gel.
S10	260	600	545	7354	695	850
S11	250	840	820	1660	gel.	gel.
25°C						
	0 d	1 d	2 d	58 d	84 d	198 d
S12	290	365	370	435	450	755
S13	265	290	300	355	360	530
S14	265	310	320	320	415	700
S15	290	305	340	440	430	690
gel. = la tinta formó gel y no fue posible la medición de la viscosidad.						

### Estabilidad al desplazamiento de color

- 5 Se mantienen a 25 °C las tintas de las muestras 12 a 15 y se aplican sobre papel de billete de banco usando un aparato manual automático de recubrimiento (barra No 3, velocidad 3). el primer color es medido a 0° (ángulo especular) con iluminación a 22.5° y el segundo color es medido a 67.5° con iluminación a 45° usando un goniospectrómetro desarrollado especialmente para mediciones colorísticas de tintas ópticamente variables (goniospectrómetro Codec WI-10 5&5 de Phyma GmbH, Austria). Se toma el promedio de cinco mediciones sobre tres impresiones diferentes. Se registran los valores colorísticos ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $h^*$  y  $\Delta E^*$ ) para cada ejemplo de tinta y se realiza después del envejecimiento. Los matices  $h^*$  de tintas de serigrafía de OVI<sup>MR</sup> a base de agua (la
- 10 diferencia colorística entre la tinta impresa después de n días y la tinta impresa después de la manufactura) son más estables por envejecimiento usando un agente de pasivación que sin él.

### Resultados de mediciones de matiz $h^*$ .

Primer ángulo (0°)									
	0 d	1 d	2 d	6 d	13 d	22 d	28 d	56 d	84 d
S12	117.2 3	117.1 9	116.9 9	116.8 2	115.9 8	116.3 0	116.0 7	115.8 9	116.5 5

## ES 2 665 359 T3

Primer ángulo (0°)									
	0 d	1 d	2 d	6 d	13 d	22 d	28 d	56 d	84 d
S13	116.8 3	116.1 3	116.0 7	114.7 9	114.8 1	114.9 8	114.7 4	114.4 0	114.8 0
S14	313.9 7	313.7 1	313.3 3	313.2 0	312.5 5	313.4 3	131.0 6	312.5 1	313.4 5
S15	131.1 9	131.0 3	312.2 4	312.3 1	311.2 1	312.2 5	312.3 6	311.0 6	311.8 6
Segundo ángulo (67.5°)									
S12	277.0 1	276.9 2	276.0 7	276.3 4	275.3 7	275.5 4	275.4 8	274.9 0	275.2 9
S13	276.2 0	275.7 1	275.3 7	274.1 9	273.8 6	273.8 7	273.7 9	273.1 6	273.1 5
S14	121.9 6	121.9 7	121.1 8	121.0 3	120.2 7	120.8 1	120.4 3	120.0 1	121.1 2
S15	120.3 6	120.2 9	119.4 8	119.3 2	117.8 8	118.5 3	118.5 6	116.9 7	118.0 3

### Ejemplo VII

Preparación de tintas a base de agua de un componente con OVP pasivado para aplicación en impresión plana por serigrafía.

#### 5 Muestra 16

1. Pasivación in situ de pigmento en agua:

Proglide DMM	6.0
Zonyl UR	0.5
Agua	18.5
OVP verde/azul	15.0
AMP-95	0.25

10 Se disuelve Zonyl®UR en Proglide DMM (propilenglicoldimetiléter) a 50°C y se añade agua. Se añade OVP a temperatura ambiente cuando se mezcla y se mantiene el pH entre 7.5-8.0 con AMP-95. Se dispersa lentamente (500 rpm) el pigmento OVP usando un mezclador de laboratorio, por 30 minutos.

2. Preparación de la tinta:

Tego foamex 800	1.0
Jonwax 22	3.0
Neocryl BT-20	50.0
AMP-95	1.0

## ES 2 665 359 T3

Se añade el agente antiespumante y cera y se mezcla por 5 minutos a 1000 rpm. luego, se introduce simultáneamente emulsión acrílica soluble Neocryl BT-20 directamente dentro de la dispersión de OVP con AMP-95 y se agita por 5 minutos a 1000-1500 rpm con objeto de alcanzar un pH comprendido entre 7.5-8.0.

3. Adición de agente de entrecruzamiento:

CoatOSil®1770	2.0
Silwet L-7608	0.2

5

Se añaden CoatOSil®1770 y Silwet L-7608 como una mezcla a la tinta bajo buena mezcla, a 1500 rpm por 30 minutos. Se deja la tinta durante la noche antes de la corrección de viscosidad.

4. Ajuste de la viscosidad:

Aerosil 200	1.0
Agua	0.25
Acrysol RM-8	1.3
Total	100.00

10 Se añade cuidadosamente el espesante (Acrysol RM-8) con objeto de obtener una viscosidad de 800±50 mPa.s. Si es necesario, se añade AMP-95 para mantener el pH entre 7.5-8.0.

Se produce la misma tinta sin el agente de pasivación Zonyl® UR (muestra 17). Se preparan dos formulaciones idénticas de tinta con el pigmento OVP magenta-verde (muestra 18 con Zonyl®UR y muestra 19 sin Zonyl®UR).

15 Las tintas preparadas (muestras 16-19) son mantenidas a 25°C y aplicadas sobre papel de billetes de banco usando un aparato de recubrimiento manual automático (barra No 3, velocidad 3). El primer color es medido a 0° (ángulo especular) con iluminación a 22.5° y el segundo color es medido a 67.5° con iluminación a 45°. Se toma el promedio de cinco mediciones sobre tres impresiones diferentes. Se registran los valores colorísticos (L\*, a\*, b\*, C\*, h\* y ΔE\*) para cada ejemplo de tinta y se revisan después de envejecimiento. Por ejemplo, el ΔE\* de tintas para serigrafía de OVI<sup>MR</sup> a base de agua (la diferencia colorística entre la tinta impresa después de n días y la tinta impresa después de fabricación) son más estables por envejecimiento usando un agente de pasivación en ambos ángulos de vista.

20

Resultados de mediciones de ΔE\*.

Primer ángulo (0°)									
	1 d	2 d	5 d	7 d	14 d	21 d	28 d	57 d	84 d
S16	1.82	1.94	0.96	1.72	1.20	1.54	1.09	2.27	1.67
S17	0.98	2.01	2.55	2.67	3.29	3.1	2.69	3.08	2.63
S18	0.53	0.19	1.29	1.48	1.23	1.99	2.03	1.99	1.36
S19	0.74	0.60	1.78	4.24	5.35	5.45	5.61	5.99	6.79
Segundo ángulo (67.5°)									



## ES 2 665 359 T3

Primer ángulo (0°)									
	1 d	2 d	5 d	7 d	14 d	21 d	28 d	57 d	84 d
S16	0.89	0.66	2.13	2.22	2.01	3.33	1.74	2.13	2.14
S17	1.25	1.29	3.81	4.53	6.12	5.35	5.98	6.11	5.93
S18	0.78	0.40	2.46	1.73	3.71	2.59	3.93	3.58	3.68
S19	1.22	0.85	2.08	3.07	3.64	4.55	4.78	5.70	5.92

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de tinta que comprende

a) un sistema aglutinante;

b) agua; y

5 c) un pigmento seleccionado del grupo de pigmentos de interferencia que comprenden una pila en capas de diferentes materiales, en la que por lo menos una de las capas es una capa reflectora hecha de Al que tiene por lo menos una superficie químicamente expuesta y por lo menos una de las capas es una capa dieléctrica hecha de  $MgF_2$  que tiene por lo menos una superficie químicamente expuesta, y por lo menos una de las capas es una capa metálica semitransparente hecha de Cr, y dichos materiales comprenden uno o más metales y/o compuestos metálicos inorgánicos, donde dicho metal y/o compuesto metálico inorgánico es sensible a la corrosión y en la que por lo menos la superficie químicamente expuesta de dicha capa reflectora y dicha capa dieléctrica al borde de dicha pila de capas están sustancialmente cubiertas por un agente de pasivación, donde dicho agente de pasivación es seleccionado del grupo de ésteres orgánicos y ésteres orgánicos fluorados de ácido fosfórico, que tienen la fórmula estructural:

15 
$$(R_f-CH_2-CH_2-O)_xP(O)(OH)_y$$

en la que:  $R_f = F-(CF_2-CF_2)_z$

$x = 1$  o  $2$

$y = 2$  o  $1$

$x + y = 3$

20  $Z = 1$  a  $7$ .

2. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene el agente de pasivación en una cantidad de 0.5 a 15 %, preferiblemente 1.5 a 6.5 % en peso y más preferiblemente 2.5 a 5.0 % en peso del peso de pigmento ópticamente variable.

25 3. Composición de tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada porque** el valor de pH de la composición está entre 7.0 a 9.0, preferiblemente en pH 7.3 a 8.5 y más preferiblemente en pH 7.5 a 8.0.

4. Composición de tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el agente de pasivación es disuelto en un solvente orgánico.

5. Composición de tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el solvente orgánico es seleccionado de entre el grupo de glicol éteres o de entre el grupo de glicoles.

30 6. Composición de tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el sistema aglutinante comprende además:

(a) una emulsión de copolímero acrílico o uretano acrílico;

(b) un agente de entrecruzamiento;

(c) opcionalmente un catalizador; y

35 (d) opcionalmente otros aditivos.

7. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada porque** la emulsión de copolímero acrílico o uretano acrílico del sistema aglutinante es seleccionado de entre el grupo de polímeros que tienen propiedades de autoentrecruzamiento.

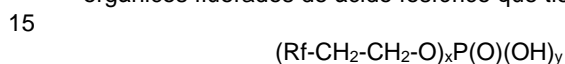
40 8. Composición de tinta de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizada porque** el agente de entrecruzamiento del sistema aglutinante es seleccionado de entre el grupo de alcoxi silanos  $(R_1)_y(R_2O)_zSi$  sustituidos (en la que  $R_1$ ,  $R_2$  son diferentes sustituyentes,  $y + z = 4$ ), preferiblemente de entre el grupo de trialcoxi silanos monosustituidos ( $y = 1$ ,  $z = 3$ ).

45 9. Composición de tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizada porque** el agente de entrecruzamiento del sistema aglutinante es seleccionado de entre el grupo de trietoxisilanos monosustituidos, preferiblemente de entre el grupo de trietoxisilanos epoxi-cicloalifáticos y de entre el grupo de glicidil-trietoxisilanos.

10. Composición de tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende entre 0.25 y 3 % en peso, preferiblemente entre 0.5 y 2 % en peso y más preferiblemente entre 1 y 2 % en peso de dicho agente de entrecruzamiento, referido al peso total de la composición.

5 11. Composición de tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende entre 10 y 25 % en peso, preferiblemente entre 12 y 20 % en peso y más preferiblemente entre 15 y 18 % en peso de pigmentos ópticamente variables referido al peso total de la composición.

10 12. Pigmento ópticamente variable que tiene una pila de capas planas, en el que dicha pila de capas planas comprende por lo menos una capa reflectora hecha de Al y por lo menos una capa dieléctrica hecha de  $MgF_2$ , en la que por lo menos una de las capas es una capa semitransparente metálica hecha de Cr, en la que dicha capa recolectora y dicha capa dieléctrica tienen por lo menos una superficie químicamente expuesta y que es sensible a la corrosión, **caracterizada porque** por lo menos la superficie químicamente expuesta de dicha capa recolectora y dicha capa dieléctrica en el borde de la pila de capas de la superficie con bordes del pigmento, está cubierta con un agente de pasivación, donde dicho agente es seleccionado de entre el grupo de ésteres orgánicos y ésteres orgánicos fluorados de ácido fosfórico que tienen la fórmula estructural:



en la que:  $R_f = F-(CF_2-CF_2)_z$

$x = 1$  o  $2$

$y = 2$  o  $1$

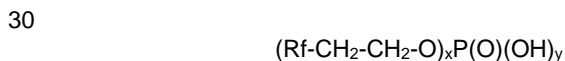
20  $x + y = 3$

$Z = 1$  a  $7$ .

13. Pigmentos ópticamente variables de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizados porque** la cantidad de agente de pasivación comprende de 0.5 a 15 % en peso, preferiblemente 1.5 a 6.5 % en peso y más preferiblemente 2.5 a 5.0 % en peso referido al peso total del pigmento ópticamente variable.

25 14. Método para el tratamiento de un pigmento ópticamente variable de acuerdo con las reivindicaciones 12 a 13 que comprende los pasos de:

(a) suministro de un agente de pasivación disuelto en un solvente orgánico, donde dicho agente de pasivación es seleccionado de entre el grupo de ésteres orgánicos y ésteres orgánicos fluorados de ácido fosfórico, que tienen la fórmula estructural:



en la que:  $R_f = F-(CF_2-CF_2)_z$

$x = 1$  o  $2$

$y = 2$  o  $1$

35  $x + y = 3$

$Z = 1$  a  $7$ ;

(b) mezcla de agua dentro de la solución suministrada en la etapa a);

(c) ajuste del pH de la composición obtenida en el paso b) a un valor entre 7.0 y 9.0; y

40 (d) dispersión de pigmento ópticamente variable dentro de la composición obtenida en el paso c) mientras se mantiene el valor de pH en un nivel apropiado.

15. Método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la cantidad de dicho agente de pasivación comprende 0.5 a 15 % en peso, preferiblemente 1.5 a 6.5 % en peso y más preferiblemente 2.5 a 5.0 % en peso referido al peso total del pigmento ópticamente variable.

45 16. Método de acuerdo con las reivindicaciones 14 a 15, en el que el solvente orgánico es seleccionado de entre el grupo de glicol éteres o el grupo de glicoles.

17. Método de acuerdo con las reivindicaciones 14 a 16, **caracterizado porque** el valor de pH es ajustado

## ES 2 665 359 T3

preferiblemente a pH 7.3 a 8.5 y más preferiblemente a pH 7.5 a 8.0.

18. Uso de una composición de tinta de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 como una tinta a base de agua para impresión por serigrafía, flexo o huecograbado.

5 19. Marcación sobre un documento fabricado mediante impresión por serigrafía, flexo o huecograbado con la composición de tinta de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11.

20. Marcación sobre un documento fabricado mediante impresión por serigrafía, flexo o huecograbado, con una formulación de tinta que comprende un pigmento ópticamente variable de acuerdo con las reivindicaciones 12 a 13.

21. Documento que lleva una marca de acuerdo con las reivindicaciones 19 o 20.