

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 817**

51 Int. Cl.:

B42D 25/46 (2014.01)

B42D 25/21 (2014.01)

B44F 1/08 (2006.01)

B41M 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2008 PCT/EP2008/009335**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2009 WO09106106**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2008 E 08872939 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2252470**

54 Título: **Capa de impresión con píxeles principales y satélites sobre un compuesto polimérico estratificado para un documento de seguridad y/o de valor**

30 Prioridad:

29.02.2008 DE 102008012428

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

05.03.2019

73 Titular/es:

BUNDESDRUCKEREI GMBH (50.0%)

Oranienstrasse 91

10969 Berlin, DE y

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (50.0%)

72 Inventor/es:

MUTH, OLIVER;

PAESCHKE, MANFRED;

MATHEA, ARTHUR;

SPRINGMANN, EDWARD;

FISCHER, JÖRG y

PFLUGHOEFFT, MALTE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 702 817 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

Capa de impresión con píxeles principales y satélites sobre un compuesto polimérico estratificado para un documento de seguridad y/o de valor

5

Ámbito de la presente invención

La presente invención se refiere a un compuesto polimérico estratificado para un documento de seguridad y/o de valor y a un método para su producción. Además, la presente invención se refiere a un documento de seguridad y/o de valor que puede obtenerse a partir del compuesto polimérico estratificado de la presente invención, por ejemplo, mediante la plastificación del compuesto en películas protectoras transparentes. Además, la presente invención se refiere al uso del documento de seguridad y/o de valor como documento de identidad, pasaporte, tarjeta de crédito, tarjeta bancaria, tarjeta de pago al contado, tarjeta de cliente, tarjeta Visa, tarjeta de identificación o licencia de conducir.

10

Estado técnico y antecedentes de la presente invención

Los soportes de datos en forma de tarjeta sirven, por ejemplo, para identificar personas y/u objetos y/o para servicios de pago sin efectivo. Entre otras cosas tienen unas características visualmente reconocibles, relacionadas claramente con una persona y/o un objeto y/o una cuenta bancaria o de valores, y solo permiten al propietario identificarse a sí mismo o disponer del objeto o cuenta y ordenar transferencias de dinero. Por este motivo dichos soportes de datos deben tener unas características de seguridad que no permitan prácticamente a las personas no autorizadas trucar o falsificar las tarjetas, evitando el mal uso en la mayor medida posible. Además, por lo tanto, una falsificación debe ser fácilmente reconocible.

20

Para proteger contra la falsificación o adulteración se ha propuesto hasta la fecha que los soportes de datos conocidos en forma de tarjeta lleven una serie de diferentes características de seguridad y también se han implementado, como por ejemplo guilliches, marcas de agua, marcas de estampación, registros al trasluz, fotos de pasaportes producidas por grabado con láser, hologramas, imágenes ambiguas, marcas fluorescentes y otras características diversas. Estas características sirven para dificultar las falsificaciones o hacerlas prácticamente imposibles. Para este propósito tiene que ser extremadamente difícil la reproducción de estas características.

25

30

Las características esenciales de seguridad en los soportes de datos en forma de tarjeta son de tipo personalizado y/o individualizado y se almacenan en el soporte de datos. Las características personalizadas son, por ejemplo, fotos de pasaporte y datos de la persona a la cual está asignada la tarjeta, como por ejemplo la fecha de nacimiento, la dirección o el número de identificación de una empresa, y también datos biométricos, como un registro digitalizado de las huellas dactilares o la talla y el color de ojos de la persona o su afiliación a un seguro médico. Las características individualizadas son datos relacionados con un medio concreto, como por ejemplo un vehículo, una cuenta bancaria o una acción.

35

Estas características personalizadas y/o individualizadas se introducen específicamente en los soportes de datos en forma de tarjeta para la persona que los utiliza. Por lo tanto, su proceso de producción debe ser flexible. Por ejemplo, los métodos y aparatos para introducir tales datos en los soportes en forma de tarjeta están descritos en las patentes US 6,022,429 B1, US 6,685,312 B2, US 6,932,527 B2, US 6,979,141 B1 y US 7,037,013 B2, donde las características personalizadas y/o individualizadas pueden aplicarse a las tarjetas, usando entre otras técnicas la impresión por chorro de tinta. En algunas de las patentes citadas anteriormente también se indica que estos datos se recubren después de la aplicación con una lámina protectora.

40

45

En la patente EP 0 384 274 A2 se describe un proceso para crear una tarjeta de identificación multicapa en la cual se introducen datos específicos de seguridad mediante un método de impresión por chorro de tinta. Se emplea el método de difusión de errores compensado por superposición de puntos. Como efecto de seguridad adicional resulta que la compensación de la superposición de puntos depende del tamaño y de la forma del punto.

50

En el caso de la impresión por chorro de tinta u otro método de aplicación de gotas de tinta sobre un medio de impresión (método "drop-on-demand" [*de goteo controlado*]) también se ha referido que, si es preciso, se pueden crear píxeles satélites además de los píxeles principales producidos durante la impresión. En una impresión se evitan estos píxeles satélite para producir una imagen perfecta. Por tanto no se forma solo una gota uniforme, sino que, en función de las propiedades de la tinta y de las condiciones en las cuales se forman las gotas (por ejemplo, la forma del flanco de la señal eléctrica determinante de la eyección de gotas del inyector para accionar la boquilla; actuador piezoeléctrico o de chorro de burbujas), aparecen unas "colas de gota" más o menos largas, cuya velocidad es menor que la de las gotas iniciales y de la cuales pueden formarse seguidamente otras gotas satélite (H.Wijshoff en: "Drop formation mechanisms in piezo-acoustic inkjet [*Mecanismos de formación de gota con chorro de tinta piezoacústico*]", consultado en http://www.flow3d.com/pdfs/tp/micro_tp/FloSci-Bib01-07.pdf el 8.2.2008). Estas gotas satélite caen con retraso y, si no se toma ninguna medida optimizadora, con un desplazamiento respecto al centro de la gota principal en el medio de impresión, debido al movimiento relativo del cabezal de impresión sobre dicho medio. Cuando el desplazamiento entre ambas gotas es suficiente se forma un píxel principal y un píxel satélite (en general más pequeño) sobre el medio de impresión.

55

60

65

De la patente US 2003/0179258 A1 se conoce que la formación de gotas satélites se puede reducir o minimizar usando una placa con canales antes del dispositivo junto al cabezal de impresión, del cual salen las gotas de tinta. Esta placa está formada y dispuesta para variar las trayectorias de las gotas satélite que salen del cabezal de impresión, mientras que las gotas principales son eyectadas en la dirección principal de forma prácticamente inalterada. Esto permite influir selectivamente en las trayectorias de las gotas satélite respecto a las de las gotas principales, lo cual permite reducir o evitar la aparición de píxeles satélite.

Además en la patente US 7,093,915 B2 se indica cómo se puede cambiar la dirección de una gota satélite subsiguiente a una gota principal respecto a la dirección que sigue la gota principal a la salida del cabezal de impresión, de manera que la gota satélite caiga en el píxel principal sobre el medio de impresión para una determinada velocidad relativa del cabezal de impresión respecto al medio de impresión, una distancia definida del cabezal de impresión a dicho medio y las velocidades de vuelo.

Asimismo, a partir de la patente DE 199 00 856 A1 se conoce un método para codificar una imagen primaria con una imagen secundaria, el cual consiste en reticular la imagen primaria y la imagen secundaria. La imagen secundaria se oculta en la imagen primaria compensándola o igualándola con su propia reproducción inversa. Para unificar ambas imágenes (la imagen primaria y la imagen secundaria igualada por compensación con su propia reproducción inversa) se emplea un método de codificación en el cual los puntos de la imagen primaria reticulada se modifican o alteran de forma que la imagen secundaria compensada sea invisible en la imagen primaria. Para ello se agrupan los puntos en la imagen primaria y la información de la imagen secundaria se introduce en estos grupos de puntos. Tales variaciones pueden ser de densidad, forma y aspecto, ángulo, posición, tamaño o frecuencia de cada punto en las agrupaciones de puntos.

Asimismo, en la patente DE 197 06 008 C2 se indica un método para aumentar la seguridad contra la falsificación de elementos gráficos variables, en particular de caracteres alfanuméricos, imágenes, códigos de barras, especificados en documentos de valores y de seguridad, por el cual al menos las superficies de los elementos gráficos variables se dotan de estructuras microscópicas finas y se establece una relación definida en forma de código entre las propiedades espectrales y/o geométricas de las estructuras en cuanto a colores y patrones, y los elementos gráficos variables que deben protegerse. Así, por ejemplo, como característica de seguridad se propone una información cromática para la estructura gráfica. En concreto, para los caracteres alfanuméricos se pueden definir códigos de color, que se repiten en las estructuras de los elementos individuales. En el ejemplo allí mostrado la letra "c" se modifica grabando sobre su superficie una tira en forma de c que constituye una estructura protectora. A la letra se le asigna un color idéntico al color de la estructura protectora de la "c".

Hoy en día los soportes de datos de gran calidad en forma de tarjeta son concretamente de policarbonato. Las tarjetas basadas en policarbonato se personalizan y/o individualizan normalmente por grabado láser. El rayo láser se enfoca al material y se guía sobre éste. Durante el proceso el rayo láser produce unos ennegrecimientos por pirólisis en el interior del material, cuya intensidad varía según la potencia y la duración del láser en los respectivos puntos. De este modo se puede generar una imagen o cualquier otro gráfico, o incluso un logotipo o una combinación de números y/o letras.

Sin embargo, este método no permite producir imágenes o gráficos de color ni secuencias escritas o numéricas, sino solo representaciones en blanco y negro. A lo sumo también se pueden generar en cierta medida tonos/gradaciones de gris. Por tanto, no han faltado intentos para producir representaciones coloreadas en las tarjetas mediante técnicas de impresión. Sin embargo, esto ha sido problemático porque las tintas de impresión utilizables no son suficientemente adecuadas para la confección de las tarjetas. A veces, cuando una lámina polimérica impresa se ha unido con otras láminas, por ejemplo, mediante laminación, la presión interna puede causar la deslaminación de este estratificado unido por laminación u otro método, debido a manipulaciones en la capa impresa. Según la naturaleza química de la tinta surgen incompatibilidades que se manifiestan como falta de adherencia. En particular, las tintas de base acuosa se pueden erosionar fácilmente por frote sobre una serie de polímeros (p.ej. poliolefinas, poliésteres, policarbonatos), lo cual causa problemas incluso antes de la unión. Esta vulnerabilidad del documento de seguridad y/o de valor no es aceptable porque facilita la falsificación o la adulteración del documento.

Problema técnico de la presente invención

Partiendo de esta base, la presente invención se enfrenta inicialmente al problema de que un estratificado elaborado mediante técnicas de impresión con características personalizadas y/o individualizadas pueda deslaminarse o dividirse por manipulación no autorizada, y por tanto es deseable encontrar un método que permita evitarlo de forma segura.

Además, en el pasado no han faltado intentos destinados a encontrar métodos adecuados para proporcionar nuevas características de seguridad contenidas en un estratificado polimérico, basado especialmente en policarbonato. Por lo tanto, la presente invención tiene el objetivo adicional de encontrar nuevas características de garantía para documentos de seguridad y/o de valor, cuya posibilidad de falsificación o adulteración quede prácticamente excluida.

Descripción breve de la presente invención

Siempre que se utiliza en la descripción y en las reivindicaciones, el término “representación” se refiere tanto a una reproducción impresa estructurada de cualquier manera, como a una reproducción impresa en toda su superficie. La reproducción impresa estructurada puede ser, por ejemplo, una imagen tal como una fotografía de pasaporte, o una reproducción gráfica, por ejemplo, guilloses o un fondo reticulado, o caracteres alfanuméricos o un código de barras unidimensional o bidimensional o un emblema, escudos de armas, distintivos nacionales o cualquier otra reproducción impresa.

Siempre que se utiliza en la descripción y en las reivindicaciones, el término “píxel” se refiere al elemento más pequeño posible durante la impresión de una imagen reticulada. Los píxeles suelen tener formas geométricas simples, como círculos o cuadrados. La impresión por chorro de tinta crea generalmente formas circulares o casi circulares definidas por la difusión de la mancha de tinta en el medio de impresión. La totalidad de los píxeles de una imagen forma una reproducción gracias a la disposición relativa entre ellos.

Tal como se utiliza en la descripción y en las reivindicaciones, el término “píxel satélite” se refiere a una mancha de tinta sobre el medio de impresión que en ciertas condiciones aparece además de la mancha principal de tinta, es decir del píxel principal, en un proceso de impresión basado en la aplicación de gotas. Un píxel satélite acompaña a un píxel principal y por tanto está en estrecha relación espacial con él. El píxel satélite suele estar muy cerca del píxel principal e idealmente puede fusionarse con él o, dado el caso, separarse del mismo, si deben generarse más píxeles satélite formados a mayor distancia del píxel principal. Entonces aparece un píxel bimodal formado por el píxel principal y el píxel satélite cuando la distancia entre ellos no es muy pequeña, pero, por otro lado, no tan grande para que ambos píxeles queden separados. Los píxeles satélite se caracterizan entre otras cosas por estar en una relación geométrica fija respecto a los píxeles principales a los que acompañan, por ejemplo, hallándose siempre sobre la línea de conexión entre píxeles principales adyacentes o formando un determinado ángulo respecto a esta línea de conexión, a menos que aparezcan salpicaduras de tinta de impresión producidas estadísticamente por las manchas de tinta. Si se invierte la dirección de impresión (la dirección del movimiento relativo entre el cabezal de impresión y el medio de impresión), este ángulo también se refleja en una línea perpendicular a la dirección de impresión. No obstante, también se puede prever que ciertos píxeles de impresión compuestos por píxeles principales y píxeles satélite, por ejemplo, píxeles de un determinado color y/o tamaño, tengan una primera orientación espacial entre sí y otros píxeles, por ejemplo de un color y/o tamaño diferente, una relación geométrica variada respecto a la primera. Por lo tanto, los píxeles principales y satélite de los conjuntos adyacentes de píxel principal-píxel satélite también pueden estar dispuestos de manera geoméricamente distinta entre sí, aunque dentro de un grupo solo se encuentran respectivamente conjuntos con la misma orientación geométrica. Por lo tanto, también puede haber conjuntos adyacentes con orientaciones geométricas distintas, siempre que pertenezcan a grupos diferentes. Una característica fundamental de los píxeles satélite es que suelen ser más pequeños que los píxeles principales a los que acompañan.

Tal como se utiliza en la descripción y en las reivindicaciones, el término “método de impresión digital” se refiere a un proceso de impresión en el cual los datos requeridos para la generación de imágenes se elaboran digitalmente y se usan para imprimir de manera directa, como en el método de impresión de inyección por chorro de tinta, o indirecta, como en un método de impresión xerográfica, y obtener la imagen impresa, sin necesidad de una forma tipográfica explícita. Se trata de un proceso de impresión sin impacto, es decir, un método en el cual no se emplea ninguna forma tipográfica sólida (un cilindro de impresión o un pistón).

Con el fin de producir nuevas características de seguridad contra falsificaciones y adulteraciones, la presente invención propone un compuesto polimérico estratificado para un documento de seguridad y/o de valor, por ejemplo, para una tarjeta de crédito, tarjeta bancaria, tarjeta de pago al contado, tarjeta de cliente, tarjeta de visa, tarjeta de identificación o para un permiso de conducir, pasaporte, documento de identidad, el cual presenta al menos dos capas de polímero unidas entre sí por adherencia, de modo que sobre al menos una superficie de al menos una de las capas de polímero se forman capas impresas formadas respectivamente por píxeles impresos en una zona de impresión. Conforme a la presente invención, los píxeles impresos constan respectivamente de un píxel principal y de al menos un píxel satélite que acompaña al píxel principal.

Dicho compuesto polimérico estratificado se elabora, según la presente invención, mediante las siguientes etapas de proceso: (a) preparación de las capas de polímero para el compuesto polimérico estratificado; (b) formación de las respectivas capas de impresión constituidas por píxeles impresos sobre al menos una superficie de al menos una de las capas de polímero en una zona de impresión, de manera que los píxeles impresos constan respectivamente de un píxel principal y de al menos un píxel satélite que acompaña al píxel principal; y (c) unión de las capas de polímero entre sí.

El punto de partida de la presente invención es el reconocimiento de que es posible generar nuevas características de seguridad en documentos de seguridad y/o de valor utilizando métodos de impresión por píxeles y variando los puntos individuales de una reproducción reticulada, en particular de características personalizadas y/o individualizadas, de manera se genere respectivamente un píxel principal y un píxel satélite asociado con él. La reproducción completa se compone entonces de píxeles principales y píxeles satélite asociados a ellos.

Por regla general los métodos de impresión por píxeles y en particular el método de impresión por chorro de tinta se configuran de manera que los respectivos píxeles impresos tengan formas, superficies y densidades de color lo más reproducibles posible. Con este propósito se optimiza la impresión para que no se formen píxeles satélite. Cada píxel impreso está entonces idealmente formado por una área circular. Por tanto, la presencia de píxeles satélite además de los píxeles principales, a los cuales van asociados, es una característica de seguridad en el documento de seguridad y/o de valor. Por consiguiente, si en un documento de seguridad y/o de valor no se detectan dichos píxeles satélite, a pesar de que el documento estándar debería estar impreso con estas formas pixeladas, se puede identificar fácilmente una falsificación o adulteración.

Ya se ha dicho anteriormente que los píxeles satélite son más pequeños que los píxeles principales a los que están asociados. En cuanto al diámetro relativo de ambos tipos de píxeles se remite a la definición anterior.

Normalmente se puede asociar un solo píxel satélite a cada píxel principal generado en la reproducción. Esto se logra mediante un control electrónico adecuado del cabezal de impresión. En particular se optimiza el flanco ascendente del actuador (cristal piezoeléctrico, calentamiento por resistencia eléctrica de la impresora por chorro de tinta-inyección de burbujas), con el cual se arrojan gotas de tinta individuales del cabezal de impresión. Esto se debe a que la parte principal de una gota es impulsada a gran velocidad por un orificio de salida del cabezal de impresión, pero una parte más pequeña aún sale cuando el proceso de impulsión ya está concluido y el menisco de la tinta líquida empieza a retroceder en el orificio de salida ("fill-before-fire-action [*cargar antes de disparar*]"). En esta fase la tinta líquida saliente se retrasa respecto a las partes líquidas iniciales, formándose un trayecto de líquido que en caso de suficiente demora se extiende y luego en ciertas condiciones también puede formar gotas individuales (gotas satélite) en la parte posterior (cola). Estos otros parámetros para la generación de gotas satélite son atribuibles, entre otros, a la composición de la tinta, en particular respecto a su viscosidad y tensión superficial, que tienen una influencia significativa en la formación de gotas satélite productoras de píxeles satélite. Por ejemplo, una tensión superficial alta de la tinta líquida respecto al aire es ventajosa para la formación de gotitas de tinta individuales. La inercia de la tinta líquida también tiene una influencia significativa. Esto se muestra con mayor detalle en H. Wjshoff, *ibid.*

La característica de seguridad según la presente invención puede realizarse como una reproducción estructurada de cualquier forma, por ejemplo una imagen tal como una foto de pasaporte, o como un gráfico, como guilliches, o como una retícula, en particular una cuadrícula de fondo (por ejemplo en forma de rombos, pata de gallo, pepitas, espina de pescado, de tablero de ajedrez), o como caracteres alfanuméricos, por ejemplo para representar datos personalizados del propietario o del artículo identificado (por ejemplo un vehículo a motor), o como un código de barras o un emblema, un blasón, un distintivo nacional, una bandera, una marca de control de garantía, un sello. Básicamente también hay otras posibles reproducciones estructuradas. Además, la reproducción también puede ser sencillamente una superficie uniformemente coloreada sin estructura, como por ejemplo una superficie blanca, negra, gris o de cualquier color.

En la reproducción se pueden estructurar todos o solo ciertos grupos de píxeles impresos claramente identificables como conjuntos de píxeles principales-píxeles satélite. Por ejemplo, todos los píxeles impresos que no sean negros pueden ir provistos de píxeles satélite.

Descripción detallada de la presente invención

La presente invención se refiere a un compuesto de capas de polímero, que opcionalmente también puede contener capas de otros materiales, por ejemplo, de cartón, papel, telas, tejidos, mallas, o los conocidos como preimpregnados, para la elaboración de documentos de seguridad y/o de valor.

En principio todos los materiales usuales en el campo de los documentos de seguridad y/o de valor pueden emplearse como materiales para las capas poliméricas. Las capas de polímero pueden estar basadas de modo igual o distinto en un material polimérico del grupo formado por PC (policarbonato, sobre todo policarbonato de bisfenol A), PET (tereftalato de polietilenglicol), PMMA (poli(metacrilato de metilo)), TPU (elastómeros termoplásticos de poliuretano), PE (polietileno), PP (polipropileno), PI (poliimida o poli-trans-isopreno), PVC (poli(cloruro de vinilo)) y copolímeros de dichos polímeros. También pueden usarse láminas coextruidas de estos materiales. Se prefiere el uso de materiales de PC, por ejemplo, pero de ningún modo necesariamente, también se pueden utilizar los llamados materiales de bajo T_g a base de policarbonato, en particular para una capa polimérica sobre la cual se aplica una capa de impresión, y/o para una capa polimérica unida sobre la cara impresa de otra capa de polímero que lleva la impresión. Los materiales de baja T_g son polímeros cuya temperatura de transición vítrea es inferior a 140°C.

Las capas de polímero se pueden emplear con o sin cargas. Las capas de polímero cargadas contienen en concreto pigmentos colorantes u otras cargas. Las capas de polímero también se pueden teñir con colorantes o dejar incoloras, y en este último caso pueden ser transparentes, translúcidas u opacas.

Es preferible que el polímero base de al menos una de las capas de polímero que deben unirse contenga grupos reactivos entre sí iguales o distintos, para que, a una temperatura de laminación inferior a 200°C, los grupos reactivos de una primera capa de polímero reaccionen entre sí y/o con grupos reactivos de una segunda capa de polímero, lo cual permite rebajar la temperatura de laminación sin poner en peligro la unión íntima de las capas laminadas. En el caso de varias capas poliméricas dotadas de grupos reactivos, esto se debe al hecho de que tales capas ya no pueden

separarse fácilmente por haber reaccionado los respectivos grupos reactivos, pues entre las capas poliméricas tiene lugar un acoplamiento reactivo, es decir una laminación reactiva. Además, gracias a la temperatura de laminación más baja se puede evitar la alteración de una capa impresa en color, sobre todo un cambio cromático. Es conveniente que la temperatura de transición vítrea T_g de al menos una capa polimérica, antes de la laminación térmica, sea inferior a 120°C (o inferior a 110°C o inferior a 100°C), de modo que la temperatura de transición vítrea de esta capa polimérica tras la laminación térmica mediante la reacción entre sí de los grupos reactivos del polímero base de la capa polimérica sea al menos 5°C, preferiblemente al menos 20°C, superior a la temperatura de transición vítrea antes de la laminación térmica. En este caso no solo se produce un acoplamiento reactivo de las capas laminadas entre sí. De hecho, aumenta el peso molecular y, por lo tanto, la temperatura de transición vítrea, mediante la reticulación del polímero dentro de la capa y entre las capas. Esto dificulta adicionalmente la deslaminación, ya que, por ejemplo, las tintas de impresión se dañan irreversiblemente, especialmente en caso de un intento de manipulación, por las altas temperaturas necesarias para la deslaminación y como resultado el documento queda destruido. La temperatura de laminación cuando se usan dichos materiales poliméricos es preferiblemente inferior a 180°C, con mayor preferencia inferior a 150°C. La elección de los grupos reactivos adecuados no es problemática para un especialista en el campo de la química de polímeros. Los grupos reactivos están elegidos por ejemplo del grupo formado por -CN, -OCN, -NCO, -NC, -SH, -S_x, -Tos, -SCN, -NCS, -H, -epoxi (-CHOCH₂), -NH₂, -NN⁺, -NN-R, -OH, -COOH, -CHO, -COOR, -Hal (-F, -Cl, -Br, -I), -Me-Hal (Me = metal al menos divalente, por ejemplo Mg), -Si(OR)₃, -SiHal₃, -CH=CH₂ y -COR", donde R" puede ser cualquier grupo reactivo o no reactivo, por ejemplo H, Hal, alquilo C₁-C₂₀, arilo C₃-C₂₀, aralquilo C₄-C₂₀, respectivamente ramificado o lineal, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, o heterociclos correspondientes con uno o más heteroátomos N, O o S iguales o distintos. Naturalmente también son posibles otros grupos reactivos, incluyendo los reactantes de la reacción de Diels-Alder o una metátesis.

Los grupos reactivos pueden estar unidos al polímero base directamente o a través de un grupo espaciador. Como grupos espaciadores son adecuados todos los que conoce el especialista para la química de polímeros. Los grupos espaciadores también pueden ser oligómeros o polímeros que imparten elasticidad, lo cual reduce el riesgo de rotura del documento de seguridad y/o de valor. Estos grupos espaciadores elastificantes son conocidos de los especialistas y por ello no es necesario describirlos aquí. Solo como ejemplo se pueden mencionar los grupos espaciadores elegidos del grupo constituido por -(CH₂)_n-, -(CH₂-CH₂-O)_n-, -(SiR₂-O)_n-, -(C₆H₄)_n-, -(C₆H₁₀)_n-, -alquileo C₁-C_n-, -arileno C₃-C_(n+3)-, -Ar-alquileo C₄-C_(n+4)-, respectivamente ramificados o lineales, saturados o insaturados, opcionalmente sustituidos, o los heterociclos correspondientes con uno o más heteroátomos O, N o S iguales o distintos, donde n = 1 hasta 20, preferiblemente 1 hasta 10. Para otros grupos reactivos o posibilidades de modificación se remite a la "Enciclopedia Ullmann de química industrial", editorial Wiley, edición electrónica de 2006. En el contexto de las formas de ejecución precedentes el término polímero base designa una estructura polimérica que no lleva ningún grupo que sea reactivo en las condiciones de laminación empleadas. Se puede tratar de homopolímeros o copolímeros. Además de dichos polímeros también se incluyen polímeros modificados.

La presente invención sirve para producir características de seguridad en documentos de seguridad y/o de valor. Las características de seguridad pueden ser, en particular, personalizadas y/o individualizadas, lo cual significa que la reproducción impresa representa una característica personalizada y/o individualizada. La característica personalizada puede ser concretamente una foto de pasaporte. En principio una característica personalizada también puede incluir datos de la persona a la que se asigna el documento de seguridad y/o de valor, por ejemplo, la fecha de nacimiento, la dirección o el número de identificación de una empresa, así como datos biométricos, como un registro digitalizado de huellas dactilares, o la estatura y el color de ojos de la persona o su afiliación a un seguro médico. Básicamente una característica individualizada puede representar datos pertenecientes a un artículo en particular, como un vehículo motorizado, o a un título concreto, por ejemplo, una cuenta bancaria o un valor.

A su vez la característica personalizada y/o individualizada es modificada por la plasmación de cada píxel impreso en un píxel principal y un píxel satélite como característica adicional de seguridad, es decir, que a pesar de esta variación la imagen impresa es distinguible a simple vista, mientras que con una ampliación óptica adecuada se puede reconocer que los píxeles impresos individuales están formados como conjuntos de píxeles principales y píxeles satélite.

La estructura reticulada especial conforme a la presente invención, con píxeles principales y píxeles satélite, se realiza preferiblemente mediante un método de impresión digital (impresión sin impacto), con mayor preferencia mediante un método de goteo controlado, y sobre todo mediante un método de impresión por chorro de tinta. Si se utiliza un método de impresión por chorro de tinta, los conjuntos de píxeles principales y satélite se pueden crear ajustando simplemente el proceso de impresión. En otros casos estos conjuntos simplemente se simulan. Por tanto, en principio se pueden emplear todos los métodos de impresión que permiten simular dichos conjuntos en una reproducción reticulada de los elementos individuales de la imagen (píxeles). Esto presupone, naturalmente, que el método de impresión empleado consiga una resolución suficiente para poder producir los elementos de imagen compuestos por píxeles principales y satélite, además de una reproducción convencional compuesta por puntos cuya calidad de imagen resulte suficiente a simple vista. Con esta finalidad también pueden aplicarse en principio los siguientes métodos de impresión: métodos de impresión convencionales, como por ejemplo el offset húmedo y seco, y otros métodos de impresión planográfica, huecograbado, impresión en relieve, pero también métodos electrofotográficos o termográficos. Como métodos de impresión se prefieren los digitales y, además del sistema de impresión por chorro de tinta, también, por ejemplo, los métodos xerográficos, pues son muy flexibles, sobre todo para producir patrones personalizados y/o individualizados.

En una forma de ejecución preferida de la presente invención, el patrón se produce con un cabezal de impresión por chorro de tinta sobre una de las superficies, de modo que el patrón se subdivide en píxeles y al menos una parte de estos píxeles se compone de píxeles principales y satélite en el sentido de la presente invención. Según una forma de ejecución muy preferida de la presente invención, cada píxel satélite se genera sobre la superficie respecto a un píxel principal al cual acompaña, formando un ángulo predeterminado α respecto a la dirección con la que el cabezal de impresión por chorro de tinta y la superficie se mueven relativamente entre sí (dirección de impresión). Esto significa que los píxeles satélite, contemplando la superficie después de la impresión, están orientados de forma muy específica respecto a los píxeles principales asociados, por ejemplo en la "posición de las 5 en punto" o en la "posición de las nueve y media".

Además, se prefiere especialmente que dicho ángulo α no sea de 0° o 180° respecto a la dirección de impresión. Al mantener estos ángulos, los píxeles satélite se encuentran sobre las líneas de unión de los píxeles principales, que se imprimen uno tras otro en el proceso (escaneo) del cabezal de impresión y del medio de impresión relativamente entre sí. Dicha orientación también se obtendría normalmente con una impresión convencional por chorro de tinta, aunque no hubiera dispositivos especiales para suprimir los píxeles satélite, ya que las gotas satélite impactan más tarde que las gotas principales en el medio de impresión, debido a su menor velocidad de salida de los orificios del cabezal de impresión, y debido al desplazamiento ocurrido entretanto al mover el cabezal de impresión junto al píxel principal, por encima de la línea que une los píxeles principales impresos sucesivamente. Dependiendo de la dirección de impresión, una gota satélite puede aparecer a la derecha o a la izquierda del píxel principal. En cualquier caso, teniendo en cuenta la dirección del movimiento del cabezal de impresión, el píxel satélite siempre aparecerá detrás del píxel principal. En cambio, al cumplir la condición de $\alpha \neq 0^\circ$ y $\alpha \neq 180^\circ$, los píxeles satélite no se imprimen sobre las líneas de unión, sino por encima o por debajo de ellas. Esta orientación solo se puede ajustar si se han tomado medidas concretas para desviar selectivamente las gotas satélite en un ángulo β respecto a un plano definido por el respectivo píxel principal y la dirección de impresión. Así, es precisamente esta condición de producción de las gotas satélite la que permite reconocer que los píxeles satélite se hayan generado selectivamente. En concreto, cada píxel satélite se puede formar sobre la superficie independientemente de la dirección de impresión respecto al correspondiente píxel principal al que está asociado, en un ángulo prefijado α respecto a una línea de unión de píxeles principales impresos adyacentes.

Esto se logra graduando adecuadamente el cabezal de impresión y/o su ajuste. Con esta finalidad hay un dispositivo en el cabezal de impresión para desviar las gotas satélite a la salida del mismo. Ajustándolo y/o configurándolo de modo apropiado se puede conseguir este desvío. En concreto este dispositivo puede un artilugio con orificios pasantes que se halla directamente junto a los orificios de salida del cabezal de impresión. Al ajustar y/o configurar de manera adecuada el dispositivo para desviar las gotas de tinta satélite, la porción de tinta líquida que forma finalmente los píxeles satélite sale en un ángulo β respecto a un plano definido por el correspondiente píxel principal y la dirección de impresión. Esta porción de tinta líquida se forma con la cola de tinta líquida eyectada, cuya velocidad de vuelo es inferior a la velocidad de la parte de tinta líquida que se encuentra a la cabeza del trayecto del líquido eyectado y forma la gota principal durante el vuelo.

El dispositivo para desviar las gotas satélite puede estar constituido, al igual que en las patentes US 7,093,915 B2 o US 2003/0179258 A1, por una placa de orificios pasantes que se pone en contacto directo con la parte del cabezal de impresión en la cual se encuentran los orificios de salida de la tinta líquida. Los orificios pasantes de esta placa están comunicados precisamente con los orificios de salida del cabezal de impresión. Sin embargo, la placa no está montada en el cabezal de impresión de manera que los orificios de salida estén alineados con los orificios pasantes, sino con un pequeño desplazamiento, de modo que, si bien hay una sección transversal libre para el paso de la tinta líquida, esta sección está estrechada. Mediante un desplazamiento lateral de la placa respecto al cabezal de impresión, la cola del trayecto de líquido recibe un impulso paralelo al plano de la placa, de modo que la(s) gota(s) satélite formada(s) en la cola se desvía(n) de la dirección original de eyección de la porción principal de la tinta líquida. La gota principal mantiene la dirección de salida definida por la perpendicular al plano definido por los orificios de salida del cabezal de impresión. En una forma de ejecución alternativa de la placa de desviación los orificios pasantes en la placa se ajustan con precisión a los orificios de salida del cabezal de impresión, pero en esta forma de ejecución los orificios pasantes están configurados de manera especial, para que la trayectoria de la gota satélite se desvíe, por ejemplo, a través de los orificios pasantes con un perfil curvo en forma de S o diseñado especialmente de otra modo. En cuanto al diseño del cabezal de impresión con la placa, se hace referencia a las patentes US 7,093,915 B2 y US 2003/0179258 A1 citadas anteriormente.

En otra forma de ejecución preferida de la presente invención se asigna un color determinado a un ángulo α prefijado, bajo el cual se genera un píxel satélite respecto al píxel principal al que va asociado. Según esta forma de ejecución, el píxel principal y el píxel satélite asociado se generan bajo este ángulo α y se imprimen en este color asociado al ángulo α . Así se dispone de una característica adicional de seguridad. Esta característica de seguridad consiste en que hay un color determinado asignado a una orientación concreta de un píxel satélite respecto al píxel principal con el cual está asociado, y en que el píxel principal y satélite también están impresos en este color. Existe una falsificación o adulteración cuando un píxel así configurado no está impreso en el color asignado.

Según un desarrollo adicional de esta forma de ejecución de la presente invención se puede asignar respectivamente un color determinado a varios ángulos prefijados $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, \dots$, bajo los cuales se generan píxeles satélite respecto

a los píxeles principales con los que están asociados. En este caso los píxeles principales y sus respectivos píxeles satélite se generan bajo el correspondiente ángulo α_n y se imprimen en este color asignado al ángulo α_n .

Por ejemplo, un patrón puede incluir píxeles impresos que en relación con los píxeles principales asociados aparezcan en la posición de la 1 en punto, de las 4 en punto, de las 7 en punto y de las 10 en punto sobre la superficie impresa. A las respectivas orientaciones se les asignan colores específicos, como los del espacio de color CMYK, por ejemplo, a la posición de la 1 en punto el color amarillo, a la posición de las 4 en punto el color magenta, a la posición de las 7 en punto el color cian y a la posición de las 10 en punto el color "negro". Si un documento contiene una representación a base de píxeles compuestos respectivamente por píxeles principales y satélites, donde al menos hay unos píxeles sueltos impresos en un color que no corresponde a la orientación relativa de los píxeles satélite respecto a sus píxeles principales asociados, como por ejemplo píxeles con píxeles satélite en la posición de las 7 en punto impresos en color amarillo, resulta que el documento con esta representación es falso o está falsificado.

Según una forma de ejecución preferida de la presente invención, a cada uno de los ángulos prefijados $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, \dots$, bajo los cuales se generan píxeles satélite respecto a los píxeles principales con los que están asociados, se le puede asignar una superficie determinada en el compuesto estratificado. En este caso los píxeles principales y los píxeles satélite asociados se generan bajo el respectivo ángulo α_n y sobre esta superficie asignada al ángulo α_n .

Por ejemplo, se reparte un patrón sobre varias, por ejemplo cuatro, superficies de las respectivas capas de polímero del compuesto estratificado, las cuales quedan superpuestas tras la unión de dichas capas, dando como resultado la representación. Los píxeles se imprimen sobre cada superficie con una orientación de los píxeles satélite diferente a la de los píxeles principales correspondientes, por ejemplo, en la primera superficie con píxeles satélite en la posición de las 2 en punto, en la segunda superficie en la posición de las 5 en punto, en la tercera superficie en la posición de las 8 en punto y en la cuarta superficie en la posición de las 11 en punto. Si en un documento con esta codificación de píxeles a base de colores resulta que hay una asignación incorrecta, se puede comprobar que dicho documento está falsificado o adulterado. Esta forma de ejecución es particularmente ventajosa cuando las diferentes superficies están separadas entre sí por al menos una capa del compuesto, lo cual permite distinguir cada capa del mismo.

En otra forma de ejecución preferida de la presente invención, las reproducciones efectuadas en la forma de ejecución anterior sobre las distintas superficies se pueden imprimir en colores diferentes. Por ejemplo, varias reproducciones impresas sobre las distintas superficies pueden ser extractos de color de una imagen coloreada. En este caso cada extracto de color puede tener asignada una distinta orientación de los píxeles satélite y un código de color, de acuerdo con las formas de ejecución anteriores de la presente invención.

Por consiguiente dichas características de seguridad pueden estar formadas en principio sobre una única superficie del compuesto estratificado, o mediante varias capas impresas sobre distintas superficies del compuesto estratificado, de modo que estas diversas superficies están preferiblemente separadas y por tanto distanciadas entre sí por al menos una capa de polímero, y las capas del compuesto estratificado se unen de manera que las reproducciones de todas las capas impresas, como por ejemplo los extractos de color de una foto, sobre las distintas superficies se superpongan preferiblemente de forma exacta. En este caso se utilizan preferentemente capas de polímero que sean incoloras y transparentes para poder ver bien desde fuera las capas impresas en las distintas capas del compuesto estratificado.

Por ejemplo, se puede hacer una reproducción adecuada, por ejemplo, de una foto de pasaporte, con píxeles satélite orientados de manera predeterminada respecto a los píxeles principales asociados, dividiendo la reproducción como en cuadros de tablero de ajedrez y distribuyéndolos sobre las distintas superficies del compuesto estratificado, de tal manera que estén alternativamente en superficies sucesivas. Por ejemplo, los cuadros se pueden distribuir en dos superficies de forma que el primer, tercer, quinto ... cuadros de una fila de cuadros sucesivos en la reproducción estén en una primera superficie y el segundo, cuarto, sexto, ... cuadros en una segunda superficie, y los respectivos cuadros de otras filas se pueden distribuir sobre ambas superficies de la misma manera, por ejemplo, desplazados respecto a las filas adyacentes. Como las distintas superficies en las que se encuentran las imágenes parciales están distanciadas entre sí, el resultado es una impresión espacial de la reproducción, tanto más profunda cuanto más capas impresas de esta reproducción se incluyan en las distintas superficies del compuesto estratificado. Además, también se pueden preparar varios extractos de color de la reproducción e imprimirlos en distintas superficies del compuesto estratificado, de modo que al unir las capas poliméricas individuales para formar el compuesto estratificado resulte la reproducción en color deseada.

Según otra forma de ejecución preferida de la presente invención se puede aplicar una capa impresa adicional, la cual se imprime en una superficie modificada en áreas parciales, por ejemplo, en forma de cuadrícula u otro tipo de patrón. En esta forma de ejecución la modificación de la superficie mediante una cuadrícula u otro patrón se realiza variando la energía superficial de la superficie que debe cuadricularse en áreas parciales correspondientes a la retícula, a fin de que la tinta líquida no humecte la superficie de estas áreas parciales. Esta variación de la energía superficial puede consistir en hidrofilar una superficie que, si no, sería hidrófoba o en hidrofobar una superficie que, si no, sería hidrófila. Las aplicaciones de estas modificaciones superficiales están descritas, por ejemplo, en la patente WO 03056641 A1 y en el documento "Microcontact Printing of Self-Assembled Monolayers [*Impresión por microcontacto de monocapas autoensambladas*]" Surface Science, The Whitesides Research Group, consultado el 02/08/2008 en http://gmwgroup.harvard.edu/research_surfacescience.html. Una vez cuadriculada la superficie se imprime en ella una imagen visible

sobre el área de impresión donde la superficie está parcialmente modificada. Así se crea una imagen visible primaria y además una imagen secundaria latente en la misma área de impresión. El patrón de las áreas parciales cuya energía superficial ha sido modificada se superpone a la imagen impresa de la impresión primaria visible: allí donde hay áreas de la superficie modificadas, el material del compuesto estratificado no absorbe ninguna tinta de impresión. Así, por ejemplo, se delimitan, por ejemplo, lateralmente, unas superficies circulares de la cuadrícula imprimidas por chorro de tinta, o estas áreas se suprimen totalmente durante el proceso de impresión si se encuentran en las áreas parciales modificadas. Esto es debido a que la tinta de impresión que impacta en estas áreas parciales es repelida de ellas por la energía superficial alterada y fluye hacia las áreas parciales adyacentes de la superficie donde la energía superficial no ha cambiado y la tinta de impresión se adhiere.

En el caso de que las capas poliméricas no sean humectables con agua y la composición de tinta sea sustancialmente inmisible con agua, por ejemplo, si la capa polimérica es de policarbonato, las áreas parciales de las superficies en las áreas de impresión se pueden modificar aumentando su hidrofilia, es decir su tendencia a ser humectadas por el agua. Así se logra que las áreas modificadas no absorban la tinta, sino que la repelan durante el proceso de impresión. La hidrofiliación se puede llevar a cabo, por ejemplo, aplicando reactivos sobre las áreas parciales de las superficies que deben modificarse.

Por ejemplo, la superficie se puede imprimir en forma de cuadrícula mediante un tampón de silicona que reproduce dicha cuadrícula en el proceso de impresión por microcontacto. Alternativamente se puede usar un método de escritura por aerosol, por ejemplo, el método M³D® de Optomec®, EUA. Se trata de un método de aplicación sin plantilla en el cual los reactivos se atomizan con un pulverizador, el aerosol resultante es transportado por una primera corriente de gas hacia una boquilla y es proyectado por una segunda corriente de gas dirigida a las áreas parciales de la superficie.

Para la impresión, la superficie se puede poner en contacto con los reactivos que reaccionan con el material de la superficie y la hidrofiliación. Dichos reactivos hidrófilos pueden ser en particular compuestos que tengan al menos un grupo reactivo con el material de las capas poliméricas que deben modificarse y al menos un grupo hidrófilo. Entre los grupos reactivos y los grupos hidrófilos puede haber grupos espaciadores. Los grupos reactivos pueden seleccionarse, entre otros, del grupo formado por cloruros de ácido carboxílicos, anhídridos de ácido carboxílicos, oxirano y ftalimida. Dichos reactivos son especialmente adecuados para modificar superficies de capas poliméricas de policarbonato, que contienen grupos $-O-(C=O)-O-$ a los cuales pueden unirse estos grupos reactivos por sustitución nucleófila, de modo que los reactivos hidrófilos queden unidos químicamente. Hay que reconocer que en principio también se pueden usar otros reactivos nucleófilos capaces de formar adecuadamente un enlace químico con el policarbonato. Para la unión química de los reactivos hidrófilos a las áreas parciales de la superficie deben cumplirse unas condiciones de reacción adecuadas, que son conocidas del especialista en el campo de la síntesis orgánica, por lo cual puede seleccionar las condiciones apropiadas. Alternativamente, las áreas parciales de la superficie que deben modificarse pueden llevar un recubrimiento hidrófilo, como por ejemplo una pasta o una dispersión hidrófila. Para promover la adherencia de la pasta o dispersión a la superficie hidrófoba, la pasta o dispersión contiene, por ejemplo, un agente tensioactivo.

En cambio, las superficies hidrófilas se hidrofoban, por ejemplo, por fluoración o siliconización, aplicando por ejemplo una capa hidrófoba que lleve partes de aglutinantes fluorados. Nuevamente, la estructuración para producir las áreas parciales hidrófobas se puede realizar con un tampón según el método de impresión por microcontacto o mediante un método de impresión por goteo controlado o mediante un proceso fotolitográfico. Las capas de policarbonato también se pueden hidrofobar.

Por ejemplo, con esta variante de la forma de ejecución se pueden producir píxeles impresos de forma rómbica, triangular, cuadrada o hexagonal y también de tamaño diferente. Por supuesto, a los píxeles impresos de diferente forma y/o tamaño mediante esta reticulación también se les puede asignar un color, por ejemplo, píxeles impresos triangulares de color cian, píxeles impresos cuadrados de color magenta, píxeles impresos hexagonales de color amarillo y píxeles impresos rómbicos de color negro. Alternativamente, en lugar de una reticulación también se puede generar cualquier otro patrón como imagen secundaria latente y visible que se superponga a la imagen visible primaria, por ejemplo guilliches.

En una variante de la forma de ejecución, la característica de seguridad formada por la imagen visible primaria y el patrón visible latente secundario se puede generar en un área de impresión distinta del área de impresión donde se genera la característica de seguridad de la presente invención formada por píxeles impresos con píxeles satélite. En este caso las dos áreas de impresión pueden hallarse preferiblemente sobre superficies del compuesto estratificado, separadas entre sí por al menos una de las capas de dicho compuesto. Además, estas dos áreas de impresión pueden solaparse, al menos en parte, de manera que las imágenes parciales superpuestas formen una reproducción común, como por ejemplo una foto de pasaporte. En este caso hay diferentes características de seguridad representadas en las imágenes parciales individuales: por un lado, en una primera área de impresión, la característica de seguridad formada por píxeles satélite adicionales a los píxeles principales asociados y, en una segunda área de impresión, la característica de seguridad debida a la modificación de las áreas parciales de las superficies.

En otra variante de la forma de ejecución, la generación de características de seguridad según la presente invención mediante la producción de píxeles satélite además de los píxeles principales también se puede combinar con la anterior variante adicional de la forma de ejecución, según la cual la superficie se modifica en áreas parciales de la misma área

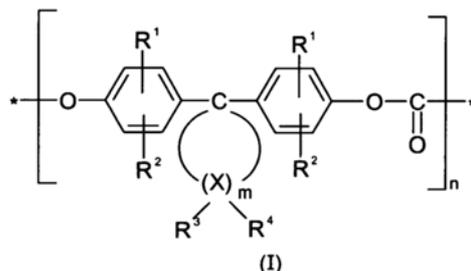
de impresión y por lo tanto en la misma superficie de una capa polimérica. En este caso, si la imagen visible primaria debe imprimirse con satélites, es conveniente que la información visible latente secundaria produzca una superficie con áreas cuadrículadas más grandes que las áreas de los píxeles impresos. En este caso los satélites son visibles en los píxeles principales, porque los píxeles impresos se encuentran prácticamente por completo dentro de las áreas cuadrículadas. Por lo tanto, la presencia de la cuadrícula y la formación de los píxeles impresos con píxeles principales y satélite constituyen características de seguridad adicionales.

Las formas de ejecución anteriores también pueden referirse a una representación en blanco y negro, opcionalmente con tonos de gris, en lugar de reproducciones en color. Estas formas de ejecución constituyen unas características de seguridad adicionales a las características de seguridad según la presente invención y pueden combinarse con ellas.

Asimismo, es conveniente que las respectivas capas impresas estén dispuestas sobre capas internas del compuesto polimérico estratificado. Esto dificulta o incluso impide la falsificación o adulteración de las capas impresas que sirven como características de seguridad.

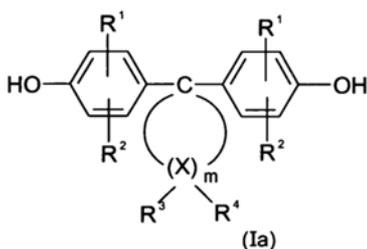
Sin embargo, en este caso existe el otro problema, mencionado anteriormente, de que los soportes usuales de datos en forma de tarjeta se pueden deslaminar por manipulación con relativa facilidad. En el caso de que se haya aplicado una característica de seguridad mediante técnicas de impresión sobre una capa interna del compuesto estratificado, el problema de la deslaminación se puede resolver de modo que las capas impresas contengan aglutinantes formados, al menos sustancialmente, por el mismo polímero que el material de las capas del compuesto estratificado. Entonces el riesgo de deslaminaciones queda prácticamente excluido, porque al laminar se forma un compuesto monolítico de capas individuales. Se prefiere particularmente que las capas impresas lleven aglutinantes a base de policarbonato, si al menos algunas de las capas del compuesto también constan de policarbonato. En este último caso, las capas impresas se imprimen sobre capas internas del compuesto estratificado y, en particular, todas las capas adyacentes a las capas impresas del laminado están formadas por policarbonato.

Para la impresión sobre capas compuestas de policarbonato se pueden emplear en principio todas las tintas comunes. Se prefiere el uso de un preparado que contenga: A) 0,1 hasta 20% en peso de un aglutinante con un derivado de policarbonato, B) 30 hasta 99,9% en peso de un disolvente o mezcla de disolventes preferiblemente orgánicos, C) 0 hasta 10% en peso de un colorante o mezcla de colorantes (% en peso referido a su masa seca), D) 0 hasta 10% en peso de un material funcional o mezcla de materiales funcionales, E) 0 hasta 30% en peso de aditivos y/o sustancias auxiliares, o una mezcla de tales sustancias, de modo que la suma de los componentes A) hasta E) siempre sea igual al 100% en peso, como tinta de impresión. Dichos derivados de policarbonato son muy compatibles con los materiales de policarbonato, en particular con los policarbonatos a base de bisfenol A, como por ejemplo los films de Makrofol®. Además, el derivado de policarbonato utilizado es estable a temperaturas elevadas y no se decolora de ningún modo a las temperaturas normales de laminación de hasta 200°C y más, por lo cual no es necesario el uso de los materiales de baja T_g descritos anteriormente. En concreto, el derivado de policarbonato puede contener unidades estructurales de carbonato funcionales de la fórmula (I)



donde R^1 y R^2 , independientemente entre sí, son hidrógeno, halógeno, sobre todo cloro o bromo, alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_5-C_6 , arilo C_6-C_{10} , sobre todo fenilo, y aralquilo C_7-C_{12} , sobre todo fenil-alquilo C_1-C_4 , especialmente bencilo;

m es un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 o 5; R^3 y R^4 pueden elegirse individualmente para cada X e, independientemente entre sí, son hidrógeno o alquilo C_1-C_6 ; X es carbono y n es un número entero mayor que 20, con la condición de que en al menos un átomo X , R^3 y R^4 sean a la vez alquilo. Es preferible que R^3 y R^4 sean simultáneamente alquilo en 1 o 2 átomos X , en particular solo en un átomo X . R^3 y R^4 pueden ser en concreto metilo. Los átomos X en la posición α del átomo C sustituido con difenilo (C1) no pueden estar sustituidos con dialquilo. Los átomos de X en la posición β respecto a C1 pueden estar disustituidos con alquilo. Preferiblemente $m = 4$ o 5 . El derivado de policarbonato puede estar formado, por ejemplo, a base de monómeros tales como 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexan-1,1-diil)difenol, 4,4'-(3,3-dimetilciclohexan-1,1-diil) difenol o 4,4'-(2,4,4-trimetilciclopentan-1,1-diil)difenol. Dicho derivado de policarbonato se puede preparar, por ejemplo, según la patente DE-A 38 32 396 citada en la literatura, a partir de difenoles de la fórmula (Ia). Es posible usar un difenol de fórmula (Ia) para formar homopolicarbonatos y también distintos difenoles de la fórmula (Ia) para formar copolicarbonatos (el significado de los radicales, grupos y parámetros igual que en la fórmula I).

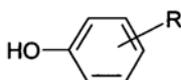


Además, los difenoles de la fórmula (Ia) también se pueden mezclar con otros difenoles, por ejemplo con los de la fórmula (Ib)



para preparar derivados de policarbonato macromoleculares, termoplásticos y aromáticos.

Otros difenoles adecuados de la fórmula (Ib) son aquellos en la cual Z es un radical aromático de 6 hasta 30 átomos de C que puede contener uno o más núcleos aromáticos, estar sustituido y contener radicales alifáticos o cicloalifáticos diferentes de los de la fórmula (Ia) o heteroátomos como miembros del puente. Como ejemplos de los difenoles de la fórmula (Ib) cabe citar: hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenilos, bi-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, α,α' -bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos y sus compuestos con los núcleos sustituidos con alquilo y halógenos. Estos y otros difenoles adecuados están descritos por ejemplo en las patentes US-A 3,028,365, US-A 2,999,835, US-A 3,148,172, US-A 3,275,601, US-A 2,991,273, US-A 3,271,367, US-A 3,062,781, US-A 2,970,131, US-A 2,999,846, DE-A 1 570 703, DE-A 2 063 050, DE-A 2 063 052, DE-A 2 211 956, FR-A 1 561 518 y en H. Schnell en: Chemistry and Physics of Polycarbonates [*Química y física de los policarbonatos*], Interscience Publishers, Nueva York 1964. Otros difenoles preferidos son por ejemplo: 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metil-butano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, α,α -bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3-cloro)-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, α,α -bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano y 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano. Los difenoles particularmente preferidos de la fórmula (Ib) son, por ejemplo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano. En particular se prefiere el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano. Los otros difenoles se pueden usar tanto individualmente como mezclados. La relación molar de difenoles de fórmula (Ia) a otros difenoles de fórmula (Ib) opcionalmente utilizables debe estar comprendida entre 100% molar (Ia) a 0% molar (Ib) y 2% molar (Ia) a 98% molar (Ib), preferiblemente entre 100% molar (Ia) a 0% molar (Ib) y 10% molar (Ia) a 90% molar (Ib) y especialmente entre 100% molar (Ia) a 0% molar (Ib) y 30% molar (Ia) a 70% molar (Ib). Los derivados de policarbonato macromoleculares de los difenoles de la fórmula (Ia), opcionalmente en combinación con otros difenoles, se pueden preparar mediante los procesos conocidos de producción de policarbonato. Los distintos difenoles pueden ir unidos tanto estadísticamente como en bloques. Los derivados de policarbonato utilizados pueden estar ramificados de manera ya conocida. Si se desea, la ramificación puede conseguirse de manera conocida condensando pequeñas cantidades, preferiblemente cantidades del 0,05 al 2,0% en moles (respecto a los difenoles utilizados), de compuestos trifuncionales o de funcionalidad superior, en particular aquellos con tres o más grupos hidroxilo fenólicos. Algunos agentes de ramificación con tres o más grupos hidroxilo fenólicos son floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepten-2,4,6-dimetil-2,4,6-tris-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, 2,6-bis-(2-hidroxi)-5-metilbencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, hexa-[4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenil]-ortotereftalato, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, tetra-[4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenoxi]-metano y 1,4-bis [4',4"-dihidroxitriifenil)-metil]-benceno. Algunos de los demás compuestos trifuncionales son el ácido 2,4-dihidroxibenzoico, el ácido trimésico, el cloruro de cianuro y el 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol. Como terminadores de cadena para el control conocido del peso molecular de los derivados de policarbonato pueden emplearse compuestos funcionales en concentrados usuales. Los compuestos adecuados para ello son, por ejemplo, el fenol, los terc-butilfenoles u otros fenoles sustituidos con alquilo. Para controlar el peso molecular son adecuadas en particular pequeñas cantidades de fenoles de la fórmula (Ic)



(Ic)

donde R representa un radical alquilo C_8 y/o C_9 ramificado. Preferiblemente, en el radical alquilo R la proporción de protones de CH_3 está comprendida entre 47 y 89% y la proporción de protones de CH y CH_2 entre 53 y 11%; también

preferiblemente, R está en posición orto y/o para respecto al grupo OH, y con especial preferencia el límite superior de la porción orto es del 20%. Los terminadores de cadena se usan generalmente en cantidades del 0,5 hasta el 10, preferiblemente del 1,5 hasta el 8% molar respecto a los difenoles utilizados. Los derivados de policarbonato se pueden preparar preferiblemente por el método de policondensación interfacial (véase, H. Schnell en: Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, vol. IX, página 33 y siguientes, Interscience Publ. 1964), del modo ya conocido. En este caso los difenoles de la fórmula (Ia) se disuelven en una fase alcalina acuosa. Para preparar copolicarbonatos con otros difenoles se utilizan mezclas de difenoles de fórmula (Ia) y otros difenoles, por ejemplo los de fórmula (Ib). Para regular el peso molecular se pueden añadir terminadores de cadena, p.ej. de la fórmula (Ic). Después se hacen reaccionar con fosgeno por el método de condensación interfacial, preferiblemente en presencia de una fase orgánica inerte en la que se disuelva el policarbonato. La temperatura de reacción está comprendida en el rango de 0°C a 40°C. Los agentes de ramificación empleados opcionalmente (preferiblemente 0,05 hasta 2,0% molar) se pueden incorporar junto con los difenoles en la fase acuosa alcalina o disueltos en el disolvente orgánico antes de la fosgenación. Además de los difenoles de la fórmula (Ia) y, si es preciso, de otros difenoles (Ib), también se pueden usar sus mono- y/o bis-cloroformiatos, los cuales se añaden disueltos en disolventes orgánicos. La cantidad de terminadores de cadena y de agentes de ramificación depende entonces de la cantidad molar de radicales difenolato correspondientes a la fórmula (Ia) y opcionalmente a la fórmula (Ib); cuando se emplean cloroformiatos, la cantidad de fosgeno puede rebajarse de manera consecuente, como es sabido. Los disolventes orgánicos adecuados para los terminadores de cadena y, dado el caso, para los agentes de ramificación y los cloroformiatos son, por ejemplo, el cloruro de metileno, el clorobenceno y en particular mezclas de cloruro de metileno y clorobenceno. Si es preciso, los terminadores de cadena y los agentes de ramificación empleados pueden disolverse en el mismo disolvente. Como fase orgánica para la policondensación interfacial sirve, por ejemplo, el cloruro de metileno, el clorobenceno y mezclas de cloruro de metileno y clorobenceno. Como fase acuosa alcalina sirve por ejemplo una solución de NaOH. La preparación de los derivados de policarbonato por el método de policondensación interfacial se puede catalizar de manera usual mediante catalizadores tales como aminas terciarias, en particular aminas alifáticas terciarias tales como tributilamina o trietilamina; los catalizadores se pueden usar en cantidades del 0,05 al 10% molar respecto a los moles de difenoles empleados. Los catalizadores se pueden agregar antes del comienzo de la fosgenación o durante o después de ella. Los derivados de policarbonato se pueden preparar por el método conocido en fase homogénea, el llamado "proceso de piridina" y mediante el proceso conocido como transesterificación en estado fundido, usando, por ejemplo, carbonato de difenilo en lugar de fosgeno. Los derivados de policarbonato pueden ser lineales o ramificados, y son homopolicarbonatos o copolicarbonatos que están basados en los difenoles de la fórmula (Ia). Las propiedades del policarbonato pueden variarse favorablemente por composición discrecional con otros difenoles, en concreto con los de la fórmula (Ib). En estos copolicarbonatos el contenido de difenoles de la fórmula (Ia) está comprendido entre el 100% molar y el 2% molar, preferiblemente entre el 100% molar y el 10% molar y sobre todo entre el 100% molar y el 30% molar, respecto al 100% molar de unidades de difenol contenidas en los derivados de policarbonato. El derivado de policarbonato puede ser un copolímero que contenga y en particular conste de unidades monoméricas M1 basadas en la fórmula (Ib), preferiblemente bisfenol A, y unidades monoméricas M2 basadas en el dihidroxidifenilcicloalcano disustituido geminalmente, preferiblemente el 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexan-1,1-diil)difenol, de modo que la relación molar M2/M1 sea preferiblemente superior a 0,3, en particular superior a 0,4, por ejemplo superior a 0,5. Se prefiere que el derivado de policarbonato tenga un peso molecular medio (ponderal) de al menos 10.000, preferiblemente de 20.000 hasta 300.000.

En principio el componente B puede ser básicamente orgánico o acuoso. Sustancialmente acuoso significa que hasta un 20% en peso del componente B) pueden ser disolventes orgánicos. Sustancialmente orgánico significa que puede haber hasta un 5% en peso de agua en el componente B). El componente B contiene preferiblemente o consta de un hidrocarburo líquido alifático, cicloalifático y/o aromático, un éster orgánico líquido y/o una mezcla de tales sustancias. Los disolventes orgánicos empleados son preferiblemente disolventes orgánicos libres de halógenos. En particular son adecuados los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos tales como mesitileno, 1,2,4-trimetilbenceno, cumeno y nafta disolvente, tolueno, xileno, ésteres (orgánicos) tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, 3-etoxipropionato de etilo. Se prefiere el mesitileno, el 1,2,4-trimetil-benceno, el cumeno y la nafta disolvente, el tolueno, el xileno, el acetato de metilo, el acetato de etilo, el acetato de metoxipropilo, el 3-etoxipropionato de etilo. Se prefiere sobre todo el mesitileno (1,3,5-trimetilbenceno), el 1,2,4-trimetil-benceno, el cumeno (2-fenilpropano), la nafta disolvente y el 3-etoxipropionato de etilo. Una mezcla adecuada de disolventes lleva por ejemplo L1) 0 hasta 10% en peso, preferiblemente 1 hasta 5% en peso, en particular 2 hasta 3% en peso de mesitileno, L2) 10 hasta 50% en peso, preferiblemente 25 hasta 50% en peso %, en particular 30 hasta 40% en peso de acetato de 1-metoxi-2-propanol, L3) 0 hasta 20% en peso, preferiblemente 1 hasta 20% en peso, en particular 7 hasta 15% en peso de 1,2,4-trimetilbenceno, L4) 10 hasta 50% en peso, preferiblemente 25 hasta 50% en peso, en particular 30 hasta 40% en peso de 3-etoxipropionato de etilo, L5) 0 hasta 10% en peso, preferiblemente 0,01 hasta 2% en peso, en particular 0,05 hasta 0,5% en peso de cumeno, y L6) 0 hasta 80% en peso, preferiblemente 1 hasta 40% en peso, en particular 15 hasta 25% en peso de nafta disolvente, siendo la suma de los componentes L1 a L6 siempre igual al 100% en peso.

El preparado puede contener en detalle: A) 0,1 hasta 10% en peso, sobre todo 0,5 hasta 5% en peso de un aglutinante con un derivado de policarbonato basado en un dihidroxidifenilcicloalcano disustituido geminalmente, B) 40 hasta 99,9% en peso, sobre todo 45 hasta 99,5% en peso de un disolvente orgánico o mezcla de disolventes, C) 0,1 hasta 6% en peso, sobre todo 0,5 hasta 4% en peso de un colorante o mezcla de colorante, D) 0,001 hasta 6% en peso, sobre todo 0,1 hasta 4% en peso de un material funcional o una mezcla de materiales funcionales, E) 0,1 hasta 30% en peso, sobre todo 1 hasta 20% en peso de aditivos y/o sustancias auxiliares o de una mezcla de tales sustancias.

Como componente C, si se prevé el empleo de un colorante, entra básicamente en consideración cualquier colorante o mezcla de colorantes. Se designan como colorantes todas las sustancias que dan color. Esto significa que pueden ser tanto colorantes (en el capítulo "Dyes, General Survey [*Colorantes, visión general*]" de la enciclopedia Ullmann de química industrial, edición electrónica de 2007, editorial Wiley, hay un resumen general de colorantes) como pigmentos (en el capítulo sobre pigmentos orgánicos e inorgánicos de la enciclopedia Ullmann de química industrial, edición electrónica de 2007, editorial Wiley, hay un resumen general de ellos). Los colorantes deben ser solubles o (estables) dispersables o suspendibles en los disolventes del componente B. Además, es conveniente que el colorante mantenga el color a una temperatura de 160°C y más durante un periodo de más de 5 min. También es posible que el colorante se someta a un cambio de color predeterminado y reproducible en las condiciones del proceso y se seleccione en consecuencia. Además de la estabilidad térmica, los pigmentos deben estar lo más finamente divididos posible. Esto significa en la práctica que, para una impresión por chorro de tinta, el tamaño de partícula no debe superar 1,0 µm, de lo contrario se obstruye el cabezal de impresión. En general han dado buen resultado los pigmentos sólidos de tamaño de partícula nanométrico y los colorantes disueltos. Los colorantes pueden ser catiónicos, aniónicos o incluso neutros. Como ejemplos de colorantes utilizables en la impresión por chorro de tinta cabe citar únicamente: negro brillante C.I. nº 28440, negro de eriocromo C.I. nº 14645, negro oscuro directo E C.I. nº 30235, sal de negro auténtico B C.I. nº 37245, sal de negro auténtico K C.I. nº 37190, negro Sudán HB C.I. 26150, negro naftaleno C.I. nº 20470, negro líquido Bayscript®, C.I. negro básico 11, C.I. azul básico 154, Cartasol® turquesa KZL líquido, Cartasol® turquesa K-RL líquido (C.I. azul básico 140), Cartasol azul K5R líquido. También son adecuados p.ej. los colorantes comercialmente disponibles Hostafine® negro TS líquido (vendido por Clariant GmbH Alemania), Bayscript® negro líquido (mezcla CI, vendida por Bayer AG Alemania), Cartasol® negro MG líquido (CI negro básico 11, marca registrada de Clariant GmbH Alemania), Flexonyl® negro PR 100 (E CI nº 30235, comercializado por Hoechst AG), rodamina B, Cartasol® naranja K3 GL, Cartasol® amarillo K4 GL, Cartasol® K GL o Cartasol® rojo K-3B. Además, pueden usarse como colorantes solubles los de antraquinona, azoicos, quinofalona, cumarina, metina, perinona y/o pirazol, disponibles p.ej. bajo la marca comercial Macrolex®. Otros colorantes adecuados están descritos en el capítulo "Colorants Used in Ink Jet Inks [*Colorantes utilizados en tintas de inyección*]" de la enciclopedia Ullmann de química industrial, edición electrónica de 2007, editorial Wiley. Los colorantes bien solubles se integran óptimamente en la matriz o en el aglutinante de la capa impresa. Los colorantes se pueden agregar directamente como colorante o pigmento, o en forma de pasta, una mezcla de colorante y pigmento junto con otro aglutinante. Este aglutinante adicional debe ser químicamente compatible con los otros componentes del preparado. Si dicha pasta se utiliza como colorante, la cantidad indicada de componente B se refiere al colorante sin los demás componentes de la pasta. Estos otros componentes de la pasta deben incluirse luego en el componente E. Con el uso de dichos pigmentos como colores de la escala cian-magenta-amarillo y también preferiblemente de negro de humo se pueden obtener imágenes con tonos de color matizado.

El componente D incluye sustancias que con la ayuda de medios técnicos son perceptibles directamente por el ojo humano o mediante el uso de detectores apropiados. Se trata de materiales conocidos del especialista (véase también van Renesse en: *Optical document security [Seguridad óptica de los documentos]*, 3ª edición, Artech House., 2005) que se emplean para proteger documentos de valor y seguridad. Estos materiales incluyen sustancias luminiscentes (colorantes o pigmentos, orgánicos o inorgánicos) como p.ej. fotoluminóforos, electroluminóforos, luminóforos anti-Stokes, fluoróforos, y también materiales magnetizables, fotoacústicamente direccionables o piezoeléctricos. Además, se pueden usar materiales con efecto Raman o amplificadores del efecto Raman, así como los llamados materiales de código de barras. Aquí también rigen los criterios preferidos de solubilidad en el componente B o de tamaños de partícula < 1 µm en los sistemas pigmentados, así como una estabilidad térmica a temperaturas > 160°C en las formas de ejecución del componente C. Los materiales funcionales pueden incorporarse directamente o por medio de una pasta, es decir, una mezcla con otro aglutinante, que entonces forma parte del componente E, o al aglutinante utilizado en el componente A.

El componente E de las tintas para impresión por chorro de tinta comprende materiales usualmente preparados, tales como antiespumantes, agentes fijadores, humectantes, tensioactivos, fluidificantes, secantes, catalizadores, (foto)-estabilizantes, conservantes, biocidas, polímeros orgánicos reguladores de la viscosidad y sistemas tampón. Como agentes fijadores son adecuadas las sales de fijación comunes, por ejemplo, el lactato sódico. Como biocidas pueden usarse todos los conservantes disponibles comercialmente empleados para tintas. Algunos ejemplos son Proxel® GXL y Parmetol® A26. Como tensioactivos son adecuados todos los tensioactivos disponibles comercialmente que se usan para tintas. Se prefieren los tensioactivos anfóteros o no iónicos. Por supuesto también es posible utilizar surfactantes aniónicos o catiónicos especiales que no alteran las características del colorante. Como ejemplos de tensioactivos adecuados cabe citar las betaínas y los dioles etoxilados, por ejemplo, los productos de las series Surfynol® y Tergitol®. Para la impresión por chorro de tinta, la cantidad de tensioactivos se elige especialmente, por ejemplo, de modo que la tensión superficial de la tinta esté comprendida en el intervalo de 10 a 60 mN/m, preferiblemente de 20 a 45 mN/m, medida a 25°C. Se puede establecer un sistema tampón que establece el pH en el intervalo de 2,5 hasta 8,5, sobre todo en el intervalo de 5 a 8. Como sistemas tampón son adecuados los de acetato de litio, el tampón de borato, de trietanolamina o de ácido acético/acetato sódico. En particular se considera necesario un sistema tampón en el caso de un componente B sustancialmente acuoso. Para ajustar la viscosidad de la tinta (opcionalmente soluble en agua) se prevén polímeros, entre ellos todos los que son apropiados para las formulaciones de tinta convencionales. Como ejemplos cabe mencionar los almidones solubles en agua, en particular los que tienen un peso molecular medio de 3.000 hasta 7.000, la polivinilpirrolidona, en particular la que tiene un peso molecular medio de 25.000 hasta 250.000, el poli(alcohol vinílico), en particular el que tiene un peso molecular medio de 10.000 hasta 20.000, la goma xantana, la carboximetilcelulosa, los copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, en particular los

que tienen un peso molecular medio de 1.000 a 8.000. Un ejemplo de dichos copolímeros en bloque es la línea de productos Pluronic®. La proporción de biocida respecto a la cantidad total de tinta puede estar comprendida en el intervalo del 0 al 0,5% en peso, preferiblemente del 0,1 al 0,3% en peso. La proporción de tensioactivo respecto a la cantidad total de tinta puede estar comprendida en el intervalo del 0 al 0,2% en peso. La proporción de agentes fijadores respecto a la cantidad total de tinta puede estar comprendida en el intervalo del 0 al 1% en peso, preferiblemente del 0,1 al 0,5% en peso. Entre las sustancias auxiliares también cuentan otros componentes, tales como ácido acético, ácido fórmico o N-metil-pirrolidona u otros polímeros usados en la solución o pasta de colorante. En cuanto a sustancias adecuadas como componente E se remite como complemento, por ejemplo, al capítulo "Pinturas y recubrimientos", sección de "Aditivos para pinturas" de la Enciclopedia Ullmann de química industrial, edición electrónica 2007, editorial Wiley.

La composición de tinta descrita anteriormente es adecuada, sobre todo, para la impresión por chorro de tinta, pero también es aplicable a cualquier otra técnica de impresión, siempre que la proporción de los componentes individuales se adapte al uso. En este contexto es ventajoso que dicha composición contenga un derivado de policarbonato como aglutinante, si las capas poliméricas del compuesto también son de policarbonato.

Seguidamente se describe la presente invención por medio de unos ejemplos que no son limitativos.

Fig. 1 muestra conjuntos típicos de píxel principal-píxel satélite;

Fig. 2 muestra distintas variantes de píxeles principales con píxeles satélite;

Fig. 3 muestra una representación esquemática de un cabezal de impresión por chorro de tinta sobre un medio de impresión, y los píxeles resultantes formados por píxeles principales y píxeles satélite;

Fig. 4 muestra una representación esquemática de una placa de boquillas en un cabezal de impresión por chorro de tinta en sección transversal;

Fig. 5 muestra una representación esquemática de píxeles impresos constituidos por píxeles principales y píxeles satélite;

Fig. 6 muestra una representación esquemática de píxeles impresos, constituidos por píxeles principales y píxeles satélite, sobre los que se ha superpuesto una imagen visible latente formada por una retícula rómbica (fig. 6C).

En las figuras, los mismos números de referencia designan respectivamente los mismos elementos.

En la fig. 1 se muestran dos conjuntos típicos de píxel principal-píxel satélite. Cada píxel satélite B está asignado al correspondiente píxel principal A y se encuentra en una posición relativa definida respecto al píxel principal A, en este caso aproximadamente en la "posición de las 7 en punto". En el lado izquierdo de esta figura el píxel satélite B no está tan lejos del píxel principal A para que ambos píxeles queden separados entre sí. En el lado derecho de la figura ambos píxeles están separados entre sí. Esto puede lograrse respectivamente, ajustando la deflexión al expulsar las gotas de tinta del cabezal de impresión. En la fig. 2 se muestran distintas formas de ejecución de matrices de píxeles principales y píxeles satélite asociados.

La figura 3 muestra esquemáticamente un cabezal de impresión 1 que se mueve siguiendo una dirección de impresión 2 sobre un medio de impresión 3, por ejemplo, una lámina polimérica. De los orificios de salida de tinta 4 en la parte inferior del cabezal de impresión 1 salen gotas de tinta que primero se extienden y después se dividen en una gota principal y una gota satélite. La gota principal se expulsa siguiendo la normal al plano formado por la parte inferior del cabezal de impresión 1, en el que se encuentran los orificios de descarga 4. El camino de la gota principal está marcado como 5. La gota principal forma el píxel principal 11. La gota satélite se expulsa sobre la lámina polimérica 3 siguiendo una dirección desviada respecto a la normal. Este camino está marcado como 6. La gota satélite forma el píxel satélite 12. El ángulo de desviación de la gota satélite respecto a un plano definido por la dirección de impresión 2 y el píxel principal 11 está marcado como β . El ángulo con el que aparece el píxel satélite 12 sobre la lámina polimérica 3 en relación con el píxel principal 11, respecto a la dirección de impresión 2 está marcado como α .

En la fig. 4 se muestra esquemáticamente un artilugio deflector 7 en un dispositivo generador de gotas 8 de un cabezal de impresión 1. El dispositivo generador de gotas 8 tiene unos orificios de salida 4. El artilugio deflector 7 tiene unos canales 9 cuyos orificios de entrada 10 están alineados con los orificios de salida 4 del dispositivo generador de gotas 8. Los canales 9 tienen forma de S y, por tanto, desvían las gotas satélite, mientras que la desviación de las trayectorias de las gotas principales es despreciable. En el ejemplo representado las gotas satélite se desvían a la izquierda.

Las caídas de satélite se desvían en el ejemplo que se muestra a la izquierda.

Para producir un patrón mediante impresión por chorro de tinta sobre una lámina de policarbonato, se prepararon las siguientes composiciones de tinta:

Ejemplo 1: preparación de derivados de policarbonato como aglutinante para la composición una tinta

En una atmósfera de gas inerte se disuelven, agitando, 149,0 g (0,65 moles) de bisfenol A (2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 107,9 g (0,35 moles) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 336,6 g (6 moles) de KOH y 2700 g de agua. Después se agrega una solución de 1,88 g de fenol en 2500 ml de cloruro de metileno. En la solución bien

agitada se introducen 198 g (2 moles) de fosgeno a un pH de 13 hasta 14 y a 21 hasta 25°C. A continuación se agrega 1 ml de etilpiperidina y la mezcla se agita durante otros 45 minutos. Se separa la fase acuosa libre de bisfenolato, la fase orgánica se lava con agua hasta pH neutro y se libera del disolvente, después de acidificarla con ácido fosfórico.

- 5 El derivado de policarbonato tiene una viscosidad relativa en solución de 1,263. La temperatura de transición vítrea es de 183°C (determinada por DSC).

Ejemplo 2: obtención de un preparado líquido adecuado para un colorante de impresión por chorro de tinta

- 10 Se obtiene un preparado líquido partiendo de 17,5 partes en peso del derivado de policarbonato del ejemplo 1 y 82,5 partes en peso de una mezcla de disolventes según la tabla I (datos en % en peso respecto a la mezcla de disolventes).

Tabla I

Sustancia	% en peso
Mesitileno	2,4
Acetato de 1-metoxi-2-propilo	34,95
1,2,4-Trimetilbenceno	10,75
3-Etoxipropionato de etilo	33,35
Cumeno	0,105
Nafta disolvente	18,45

- 15 Se obtiene una solución incolora y altamente viscosa que tiene una viscosidad de 800 mPa·s en solución a temperatura ambiente.

Ejemplo 3: preparación de un colorante de impresión por chorro de tinta empleado según la presente invención

- 20 En un recipiente de vidrio de cuello ancho, de 50 ml, se homogeneizan con un agitador magnético 10 g de solución de policarbonato del ejemplo 1 y 32,5 g de la mezcla de disolventes del ejemplo 2 (solución de PC al 4%). Se obtiene una solución incolora poco viscosa que tiene una viscosidad de 5,02 mPa·s en solución a 20°C.

- 25 La solución de policarbonato obtenida se mezcla adicionalmente con un 2% aproximadamente de pigmento negro 28. El resultado es una tinta con la cual se pueden imprimir imágenes en blanco y negro sobre láminas de policarbonato. Con una adición similar de otros pigmentos o colorantes se puede preparar respectivamente tintas monocromáticas y/o de color.

- 30 Durante un proceso de unión de una capa de sustrato impresa mediante un patrón de píxeles y otra capa de sustrato superpuesta no varía prácticamente la resolución del patrón impreso con la tinta. Esto significa que el patrón de píxeles también conserva prácticamente la misma resolución tras la laminación.

- 35 Por otro lado, un examen óptico del compuesto no reconoce ningún límite de fase detectable. El compuesto se presenta como un bloque monolítico, que además resiste excelentemente los intentos de deslaminación.

- 40 Con esta tinta negra se imprime un patrón de píxeles sobre una lámina de policarbonato mediante una impresora por chorro de tinta con un cabezal modificado tal como muestra la fig. 4. El resultado es la matriz de píxeles representada en la figura 5. Cada uno de los píxeles impresos es bimodal y está formado por un píxel principal más grande y un píxel satélite más pequeño. El píxel satélite aparece respecto al píxel principal al que está asociado en un ángulo α de aproximadamente 60° respecto a la dirección de transporte (definida de derecha a izquierda por las filas de píxeles impresos).

- 45 Ejemplo 4: formación de píxeles satélite en un patrón creado mediante impresión por chorro de tinta sobre superficies previamente hidrofobadas en estructuras cuadrículadas.

Para crear una foto de pasaporte multicolor de una persona se elaboran varios extractos de la foto en color magenta, cian, amarillo y negro.

- 50 En un primer proceso de impresión se imprimen los píxeles principales con los correspondientes píxeles satélite sobre una primera lámina de policarbonato (fig. 6A).

- 55 Después se hidrofoba otra lámina de policarbonato, primero en un área de impresión con un patrón de forma rómbica. Los rombos son tan grandes que luego se puede imprimir completamente, al menos, un píxel en su interior. Para ello, la lámina de policarbonato se imprime por el método offset seco, el llamado proceso de Toray, con una tinta endurecible por UV e invisible al ojo humano. Esta tinta lleva silicona, sin colorante, y opcionalmente proporciones de aglutinante fluorado. Para la impresión se copia un motivo en forma de líneas rómbicas sobre una plancha de imprimir y se imprime

sobre una lámina de PC. Como resultado se imprimen en la superficie las líneas rómbicas invisibles para el ojo humano representadas en la fig. 6B.

5 Después se imprime por chorro de tinta un extracto de color amarillo de la foto de pasaporte de la persona sobre la lámina de policarbonato en el área de impresión hidrofobada en áreas parciales. La composición de la tinta utilizada para ello corresponde a la del ejemplo 3. En este caso cada píxel se imprime en forma de un píxel principal y un píxel satélite que aparece bajo un ángulo α respecto al píxel principal, contra la dirección de impresión. Este ángulo α está indicado por la posición de la 1 en punto. Donde se encuentra el patrón de rombos no se pueden imprimir los píxeles (fig. 6C).

10 Otros extractos de la foto de pasaporte en color amarillo, cian y magenta se imprimen del mismo modo sobre láminas de policarbonato previamente hidrofobadas con estructura rómbica mediante impresión por chorro de tinta en un área de impresión correspondiente al área de impresión de la primera lámina de policarbonato. Las composiciones de tinta son las del ejemplo 3. Sin embargo, en lugar del pigmento negro 28 se usan colorantes adecuados para imprimir los extractos de color amarillo, cian y magenta. El cabezal de impresión por chorro de tinta se ajusta en los tres casos de manera que las gotas satélite se expulsan en un ángulo de salida $\beta \neq 0$ opuesto a un plano definido por la dirección de impresión y los píxeles principales. Con el uso de deflectores adecuados se imprimen imágenes similares a las de la fig. 6C, aunque la orientación de los píxeles satélite respecto a los píxeles principales es distinta. En cada extracto de color se establece otro ángulo α bajo el cual las gotas satélite impactan en la lámina de policarbonato respecto a las gotas principales, contra el trayecto de vuelo de las gotas principales: la posición de los píxeles satélite del extracto de color amarillo se ajusta respecto a la de los píxeles principales en la posición de las 4 en punto. La posición de los píxeles satélite del extracto de color cian se ajusta respecto a la de los píxeles principales en la posición de las 7 en punto y la posición de los píxeles satélite del extracto de color magenta se ajusta respecto a la de los píxeles principales en la posición de las 10 en punto. En cualquier caso, las gotas satélite son parcialmente reconocibles y parcialmente suprimidas por los patrones rómbicos.

25 Luego se apilan y laminan las láminas. Se forma un compuesto monolítico de láminas. Los extractos de color impresos en el compuesto estratificado se pueden asignar a las capas individuales del compuesto: el extracto de color negro puede reconocerse luego por el hecho de que contiene píxeles satélite en la posición de la 1 en punto; el extracto de color amarillo puede reconocerse luego por el hecho de que contiene píxeles satélite en la posición de las 4 en punto; el extracto de color cian puede reconocerse luego por el hecho de que contiene píxeles satélite en la posición de las 7 en punto y el extracto de color magenta puede reconocerse luego por el hecho de que contiene píxeles satélite en la posición de las 10 en punto.

35 Debe entenderse que los ejemplos y las formas de ejecución aquí descritos solo tienen una finalidad ilustrativa, y que varias modificaciones y cambios en los ejemplos y formas de ejecución, así como combinaciones de las características descritas en esta solicitud de patente, resultan evidentes para un especialista.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto polimérico estratificado para un documento de seguridad y/o de valor que comprende al menos dos capas de polímero unidas cohesivamente entre sí, donde al menos sobre una superficie de al menos una de las capas poliméricas hay aplicadas unas capas impresas formadas respectivamente por píxeles en un área de impresión, donde la capa impresa se genera mediante una impresión por chorro de tinta, **caracterizado porque** cada píxel de impresión consta de un píxel principal y de al menos un píxel satélite asociado al píxel principal, y porque la presencia de píxeles satélite además de los píxeles principales a los que están asociados representa una característica de seguridad del documento de seguridad y/o de valor.
2. Compuesto polimérico estratificado para un documento de seguridad y/o de valor según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la capa impresa reproduce una característica personalizada y/o individualizada.
3. Compuesto polimérico estratificado para un documento de seguridad y/o de valor según una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado porque** la capa impresa se genera sobre una de las superficies mediante un cabezal de impresión por chorro de tinta, y porque cada píxel satélite se genera sobre la superficie respecto a un píxel principal correspondiente al que va asociado, con una orientación predeterminada respecto al respectivo píxel principal.
4. Compuesto polimérico estratificado para un documento de seguridad y/o de valor según la reivindicación 3, **caracterizado porque** cada píxel satélite se genera respecto al correspondiente píxel principal al que va asociado, en un ángulo α predeterminado con una línea de unión de píxeles principales adyacentes impresos sobre la superficie, siendo $\alpha \neq 0^\circ$ y $\alpha \neq 180^\circ$.
5. Compuesto polimérico estratificado para un documento de seguridad y/o de valor según una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado porque** las respectivas capas impresas están dispuestas sobre superficies internas de las capas del compuesto polimérico estratificado.
6. Método para elaborar un compuesto polimérico estratificado destinado a un documento de seguridad y/o de valor que comprende al menos dos capas poliméricas unidas cohesivamente entre sí, el cual consta de las siguientes etapas de proceso: preparación de las capas poliméricas para el compuesto polimérico estratificado, formación de las respectivas capas de píxeles impresos sobre al menos una superficie de al menos una de las capas poliméricas en un área de impresión y unión de las capas poliméricas entre sí, generando cada capa impresa mediante impresión por chorro de tinta, **caracterizado porque** los píxeles impresos constan respectivamente de un píxel principal y al menos un píxel satélite asociado al píxel principal y porque la presencia de píxeles satélite además de los píxeles principales a los que están asociados constituye una característica de seguridad del documento de seguridad y/o de valor.
7. Método para elaborar un compuesto polimérico estratificado destinado a un documento de seguridad y/o de valor según la reivindicación 6, **caracterizado porque** la capa impresa está incorporada en forma de una característica personalizada o individualizada.
8. Método para elaborar un compuesto polimérico estratificado destinado a un documento de seguridad y/o de valor según una de las reivindicaciones 6 - 7, **caracterizado porque** la capa impresa es generada por un cabezal de impresión por chorro de tinta sobre una de las superficies y porque cada píxel satélite es generado sobre la superficie, respecto al píxel principal al que va asociado, formando un ángulo predeterminado α respecto a la dirección con que el cabezal de impresión y la superficie se mueven relativamente entre sí.
9. Método para elaborar un compuesto polimérico estratificado destinado a un documento de seguridad y/o de valor según la reivindicación 8, **caracterizado porque**, independientemente de la dirección con que el cabezal de impresión y la superficie se mueven relativamente entre sí, cada píxel satélite es generado respecto al píxel principal al que va asociado, formando un ángulo predeterminado α respecto a una línea que une píxeles principales adyacentes impresos sobre la superficie.
10. Método para elaborar un compuesto polimérico estratificado destinado a un documento de seguridad y/o de valor según una de las reivindicaciones 8 - 9, **caracterizado porque** el ángulo α se establece ajustando un dispositivo previsto en el cabezal de impresión por chorro de tinta para desviar las gotas de tinta satélite a la salida del cabezal o de manera que el dispositivo deflector de las gotas de tinta satélite a la salida del cabezal sea un artilugio provisto de orificios pasantes, adyacente a los orificios de salida del cabezal de impresión.
11. Método para elaborar un compuesto polimérico estratificado destinado a un documento de seguridad y/o de valor según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el dispositivo deflector de las gotas de tinta satélite a la salida del cabezal de impresión se ajusta y/o se configura de manera que la tinta líquida que forma los píxeles satélite sale de los orificios del cabezal bajo un ángulo β respecto a un plano definido por el correspondiente píxel principal y la dirección con que el cabezal de impresión y la superficie se mueven relativamente entre sí.
12. Método para elaborar un compuesto polimérico estratificado destinado a un documento de seguridad y/o de valor según una de las reivindicaciones 6 - 11, **caracterizado porque** las respectivas capas impresas del compuesto

polimérico estratificado están dispuestas sobre superficies internas de las capas poliméricas del compuesto polimérico estratificado.

5 13. Documento de seguridad y/o de valor que contiene un compuesto polimérico estratificado según una de las reivindicaciones 1 - 5.

10 14. Uso del documento de seguridad y/o de valor según la reivindicación 13 como documento de identidad, pasaporte, tarjeta de crédito, tarjeta bancaria, tarjeta de pago al contado, tarjeta de cliente, tarjeta Visa, tarjeta de identificación o licencia de conducir.

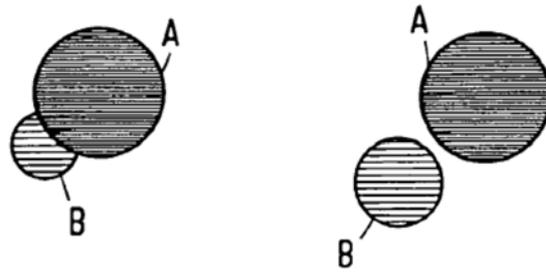


Fig.1



Fig. 2

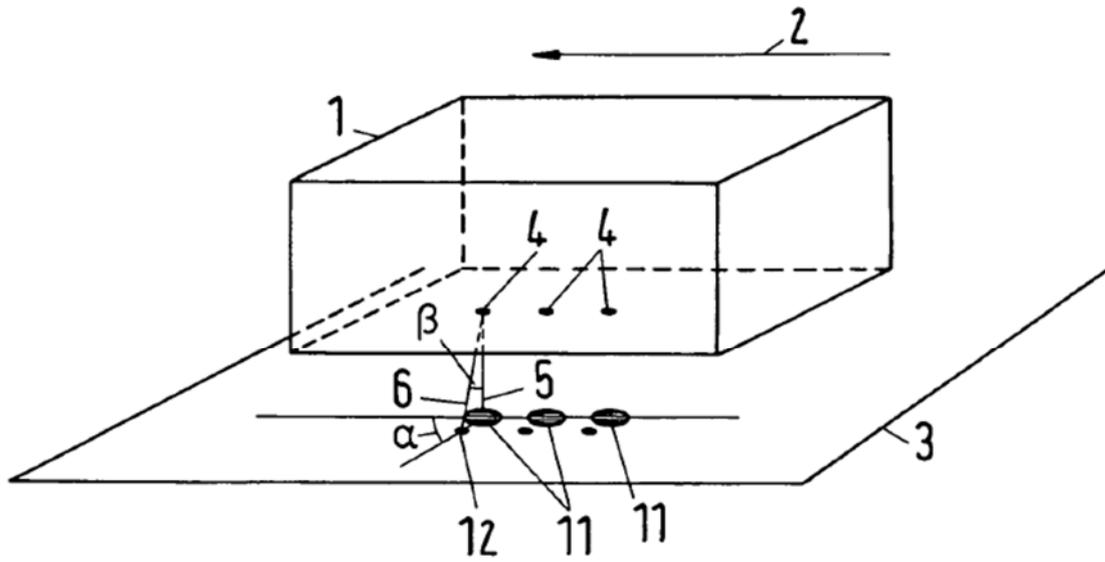


Fig.3

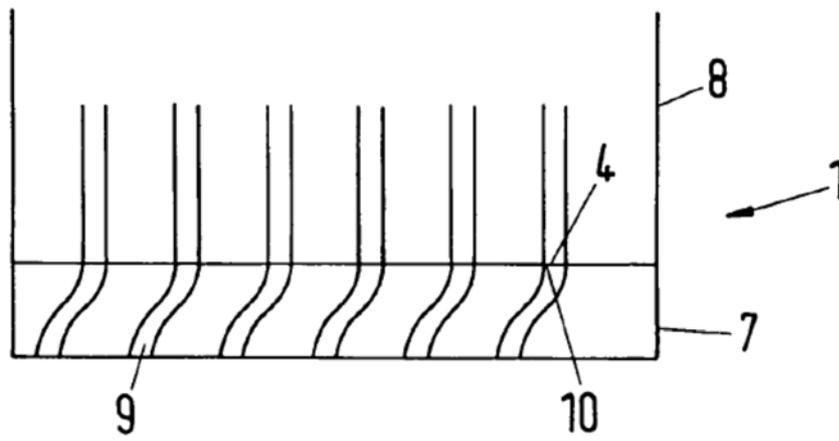


Fig.4

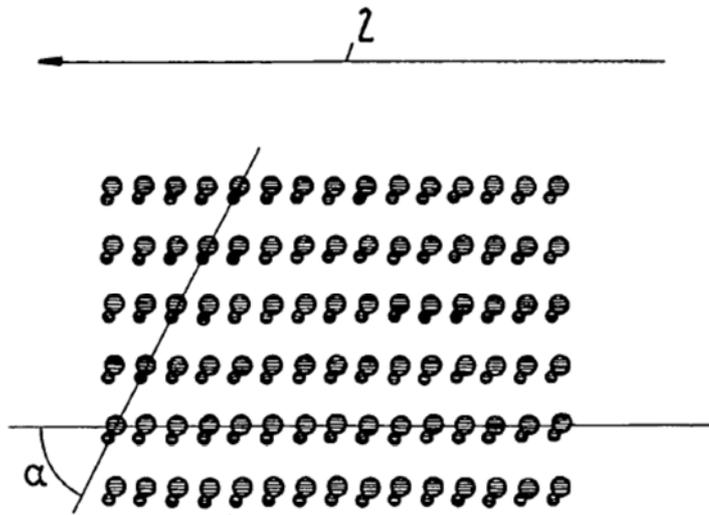


Fig.5

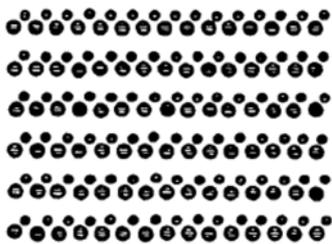


Fig.6A

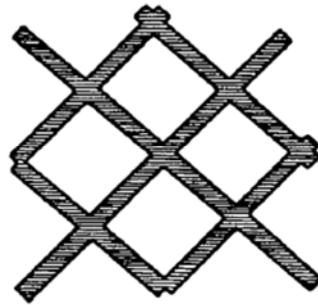


Fig.6B



Fig.6C