

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 432**

51 Int. Cl.:

C09D 11/322 (2014.01)

B41M 3/14 (2006.01)

C09D 11/40 (2014.01)

C09D 11/50 (2014.01)

C09D 11/36 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2002 PCT/EP2002/12041**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2003 WO03044102**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2002 E 02783025 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 1451258**

54 Título: **Composicion de tinta pigmentada**

30 Prioridad:

23.11.2001 EP 01127907

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

19.02.2020

73 Titular/es:

SICPA HOLDING SA (100.0%)

Avenue de Florissant 41

1008 Prilly, CH

72 Inventor/es:

MARGUERETTAZ, XAVIER;

TILLER, THOMAS;

MÜLLER, EDGAR;

GREMAUD, FRÉDÉRIC y

JAQUIER, SYLVAIN

74 Agente/Representante:

TORO GORDILLO, Ignacio

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 743 432 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

Composicion de tinta pigmentada

Descripción

5 Campo de la invencion

La invención está en el campo de tintas, de preferencia tintas para impresión por inyección continua de tinta. Esta se refiere en particular a formulaciones de tinta pigmentada para inyección de tinta de seguridad, que contienen pigmentos luminiscentes inorgánicos, los cuales se ponen fácilmente en condición de dispersión homogénea (es decir, las cuales tienen una capacidad adecuada de redispersión) después de poner en marcha el equipo de impresión, las cuales permanecen dispersas homogéneamente durante la operación de impresión, lo que evita la obstrucción (atascamiento) de las boquillas de la impresora, y lo cual también da como resultado características impresas excelentes de contraste, adherencia, así como de resistencia contra la luz, humedad, blanqueador y otras influencias ambientales adversas.

Antecedentes de la invención

En la técnica de impresión por inyección continua de tinta, tal como la descrita por primera vez en el documento US 3,369,252, se subdivide un flujo de tinta líquida en una secuencia de gotitas mediante un resonador piezo-eléctrico, que vibra a una frecuencia del orden de 50 kHz o más. Las gotitas se proyectan fuera de una boquilla hacia el sustrato. El potencial eléctrico a tierra de dicha boquilla, y por lo tanto la carga eléctrica de las gotitas de tinta resultantes, es controlado por un electrodo director. Dos electrodos deflectores, arreglados a lo largo de la trayectoria de proyección de dichas gotitas de tinta, se mantienen en potenciales eléctricos constantes, predefinidos. Estos desvían las gotitas de tinta de acuerdo con su carga eléctrica y las hacen chocar en sitios diferentes sobre el sustrato. Aplicando un pulso eléctrico correspondiente de voltaje y duración apropiadas al electrodo director, se puede dirigir una gotita de tinta individual y orientar hacia un sitio específico sobre el sustrato. En ausencia de un voltaje director, las gotitas de tinta proyectadas son recolectadas por un embudo recolector pequeño, desde el cual éstas se recirculan hacia un depósito de tinta. Los refinamientos al método y equipo de impresión descritos incluyen el uso de gotas de guarda sin carga o con carga ligeramente opuesta entre las gotitas para impresión, tal como se propuso por primera vez en el documento US 3,562,757, con el fin de reducir los efectos de la repulsión mutua entre gotitas que tienen la misma carga eléctrica. Los refinamientos adicionales al método de impresión se proponen en los documentos US 3,828,354; US 3,833,910; US 3,846,800; US 4,688,048; así como en muchas otras publicaciones.

Las tintas para impresión por inyección continua de tinta normalmente son del tipo de colorante soluble, con el fin de proveer la homogeneidad necesaria, y por lo tanto, una capacidad de tiraje fácil en la impresora. Las tintas también se pueden formular como líquidos con base de solvente o con base acuosa. La última opción se prefiere cada vez más, debido a las crecientes restricciones ambientales que se aplican al uso de solventes orgánicos. Sin embargo, las impresiones hechas con dichas tintas carecen en general de resistencia contra la influencia ambiental, y estas también se ven afectadas por los solventes y/o el agua. Las tintas resistentes al agua son en particular bastante deseables para la producción de marcas de identificación o imágenes permanentes.

Las tintas pigmentadas para impresión por inyección continua de tinta son conocidas en la técnica y se describieron por primera vez en el documento US 4,356,035. Las publicaciones más recientes incluyen los documentos EP 751,194 y EP 853,106. Los problemas técnicos particulares provienen de la naturaleza heterogénea de la tinta, los cuales se deben resolver a través del uso de aditivos dispersores particulares, y, principalmente, a través de una agitación y circulación continua de la tinta durante la operación de impresión.

Las partículas de pigmento para impresión por inyección de tinta de preferencia tienen un tamaño menor a una micra, de manera más preferible tienen un tamaño menor a 300 nanómetros. Sin embargo, se puede tolerar la presencia de algunas partículas tan grandes como 5 micras en una formulación para inyección de tinta. En particular, las tintas para inyección de tinta se hacen pasar por lo general a través de un filtro de tamaño de poro de 10 micras, con el fin de eliminar fracciones o aglomerados de pigmentos con tamaños mayores a estos, que pudieran obstruir las boquillas de impresión.

Las soluciones existentes para mantener la tinta pigmentada dispersa durante la operación de impresión, y para evitar la sedimentación intensa del pigmento entre las operaciones de impresión, incluyen las siguientes estrategias:

- En el documento US 6,062,682 el cartucho de tinta se mueve a lo largo de una flecha portadora para agitar el pigmento, y en el documento US 5,451,987 los depósitos de tinta y recuperación están equipados con medios, tales como un agitador magnético, para agitar la tinta.
- En el documento US 5,650,802 se sugiere el uso de un elemento piezo vibrador para evitar que la suspensión del pigmento se sedimente fuera de los periodos de impresión.
- De manera alternativa, también se ha utilizado con éxito la recirculación de la tinta en el sistema con frecuencia regular para mantener la tinta en un estado de dispersión apropiado. Dicho sistema se explota actualmente en las impresoras del tipo OPAQUE DOMINO CIJ.

En el campo de impresión de seguridad, sería bastante deseable contar con tintas para inyección de tinta que resistan la influencia de la luz y de los agentes químicos normalmente disponibles, tales como el blanqueador o los solventes domésticos de los más variados tipos. En forma notable dichas tintas podrían servir para la numeración rápida y confiable en línea de documentos de seguridad, tales como papel moneda, documentos de identidad, boletos de lotería, etiquetas de garantía y similares.

En el documento US-4,425,469 se describe un modificador-adsorbedor de flujo novedoso. Este adsorbedor es un polímero de adición de vinilo soluble en agua específico de acrilamida que comprende un grupo terminal hidrófobo. El propósito de este modificador-adsorbedor de flujo en tintas de impresión por inyección de tinta es como dispersante. Sin embargo, el uso como agente floculante que causa un sedimento redispersable del pigmento no se describe ni se sugiere.

El documento US 2001/006033 se refiere a una tinta para impresión de plantilla que comprende un modificador de flujo tal como esmectita y terra-204 para obtener una dispersión estable de dicha esmectita. Sin embargo, el uso como agente floculante que causa un sedimento redispersable del pigmento no se describe ni se sugiere.

El documento US 5,939,468 se refiere a una tinta para inyección de tinta que es capaz de formar marcas resistentes al calor que sobreviven a varios tratamientos tales como cocinar en agua caliente. Para ese propósito, se usa cierto plastificante. Sin embargo, el uso como agente floculante que causa un sedimento redispersable del pigmento no se describe ni se sugiere.

El documento US 5,328,504 (Onishi) se refiere a una composición de tinta para grabación de imágenes para su uso en una impresora para grabar letras e imágenes con una tinta líquida, que comprende agua y un material colorante y que contiene al menos un componente insoluble en agua. Sin embargo, el uso como agente floculante que causa un sedimento redispersable del pigmento no se describe ni se sugiere.

En el documento US 5,489,283 se describe un tipo particular de tintas de seguridad resistentes al agua para la numeración, por inyección de tinta, de boletos de lotería. Sin embargo, las tintas descritas únicamente contienen un colorante orgánico que tiene resistencia mejorada contra blanqueador; no se describen formulaciones que contengan compuestos luminiscentes inorgánicos.

Para proveer una intensidad apropiada de la respuesta de luminiscencia, los pigmentos de seguridad inorgánicos tienen generalmente un tamaño de partícula mayor de 300 nanómetros. Los ejemplos de dichos pigmentos se pueden encontrar en las descripciones de los documentos US 5,891,361; US 6, 132,642 y WO 00/63317. Por debajo de dicho tamaño de partícula, la relación superficie a volumen de las partículas, y por lo tanto la influencia de los defectos de superficie responsables de la extinción de luminiscencia, se torna muy importante, dando como resultado una caída fuerte del rendimiento cuántico de luminiscencia.

Cabe mencionar que la adición de compuestos luminiscentes inorgánicos de los tipos mencionados a una tinta para inyección continua de tinta, presenta algunos problemas particulares, los cuales son ocasionados por el peso específico relativamente alto de dichos compuestos inorgánicos, en comparación con el del líquido para impresión, con respecto al tamaño de pigmento requerido, así como a la viscosidad muy baja del fluido para impresión. Esto da como resultado una tendencia fuertemente incrementada del pigmento a sedimentar, formando también depósitos relativamente densos que son difíciles de volver a dispersar. Después de un cese y reinicio de las operaciones de impresión, no necesariamente todo el pigmento se vuelve a redispersar; alguna cantidad de éste permanece sedimentado en las esquinas del depósito de tinta. Además, es muy difícil de volver a dispersar la sedimentación dura del pigmento inorgánico, cuando se presenta entre las operaciones de impresión o durante periodos de almacenamiento prolongados, y se requiere de fuerzas de mezclado de corte tangencial alto para suspender de nuevo al pigmento.

La sedimentación dura da como resultado un cambio en la concentración del ingrediente activo con el paso del tiempo, lo cual no es compatible las normas estrictas para la impresión de seguridad.

La combinación de una agitación y circulación particularmente incrementada del líquido para impresión durante la operación, junto con el uso de una formulación de tinta de conformidad con la presente invención, se utilizan en forma eficiente para remediar este problema.

Sumario de la invención

Las limitaciones de las tintas de conformidad con la técnica antecedente se evitan utilizando una composición de tinta de la presente invención. Los inventores han descubierto en forma sorpresiva que una floculación parcial (desestabilización) de la suspensión de tinta resulta ser benéfica para sus propiedades globales. La redispersión de una suspensión de tinta parcialmente floculada resultó ser significativamente mejor, sin perturbar la capacidad de impresión de la tinta.

La composición de tinta para impresión comprende al menos un solvente, un sistema de aglutinante, agentes desespumantes, humectantes y de control de la conductividad opcionales, y al menos un pigmento luminiscente inorgánico seleccionado del grupo de compuestos cristalinos que comprende sulfuros de zinc impurificados con activador, oxisulfuros, vanadatos, fluoruros, óxidos y oxifluoruros de itrio y las tierras raras, o mezclas de los mismos; estando caracterizada la composición porque adicionalmente comprende al menos un agente floculante, agente floculante que es capaz de formar un sedimento redispersable de dicho pigmento en dicha composición.

El solvente de preferencia se selecciona del grupo que comprende agua, alcoholes (tales como metanol, etanol, etc.), cetonas (tales como acetona, metil-etil-cetona, etc.) y ásteres (tales como acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de metilo, etc.) o mezclas de los mismos.

El sistema aglutinante comprende por lo menos un compuesto polimérico apropiado para aplicaciones de tinta para inyección de tinta. También se pueden utilizar mezclas de compuestos poliméricos diferentes. Los compuestos poliméricos de preferencia se eligen de entre las resinas termoplásticas y también se eligen de modo tal que sean compatibles con el solvente. Para formulaciones acuosas de tinta, el sistema de aglutinante de preferencia, pero no en forma exclusiva, se elige del grupo que comprende resinas solubles en agua, tales como polímeros y copolímeros de vinilpirrol idona, poli ásteres solubles en agua, sales de polímeros y copolímeros de anhídrido acrílico y maléico, alcohol polivinílico, derivados de celulosa, polietilenimidas, etc., o a partir del grupo de emulsiones formadoras de película de partículas poliméricas finas ($< 1 \mu\text{m}$), por ejemplo polímeros de látex de los diversos tipos conocidos en la técnica.

Para sistemas basados en solvente, en especial solvente orgánico, se prefieren resinas termoplásticas solubles en solvente, tales como resinas acrílicas, por ejemplo poli(metilmelacrilato), resinas vinílicas, por ejemplo copolímeros de acetato de vinilo / cloruro de vinilo, resinas de polivinilbutiral, resinas de celulosa, por ejemplo nitrocelulosa, acetilcelulosa, etc., resinas de poliuretano, resinas de poliéster, o resinas de poliamina. De manera alternativa también se pueden utilizar resinas fenólicas y epóxicas.

Dependiendo del peso molecular (M_w) de la resina aglutinante, se incorporan cantidades diferentes de resina en la formulación de tinta para inyección de tinta, con el fin de lograr una viscosidad en el intervalo de entre 2 y 10 mPa·s (a 25°C), de preferencia entre 3 y 7 mPa·s (a 25°C). Las cantidades preferibles de aglutinante están entre 0.5 y 20% y de manera más preferida entre 2% y 15% en peso del peso total de la tinta.

Los pigmentos utilizados en una composición de tinta de la invención de preferencia son pigmentos de seguridad, es decir pigmentos que de ninguna manera se utilizan en procedimientos de impresión comercial, los cuales se pueden seleccionar ya sea a partir de pigmentos orgánicos o a partir de pigmentos inorgánicos.

De acuerdo con la invención se utilizan pigmentos luminiscentes inorgánicos. Los pigmentos luminiscentes orgánicos no de acuerdo con la invención pueden incluir derivados apropiados de ftalocianina, naftalocianina, perileno y otros hidrocarburos aromáticos policíclicos, quinazolinona, oxazol, quinona, naftalimida, etcétera, o mezclas de los mismos. Se seleccionan pigmentos luminiscentes inorgánicos, elegidos a partir de la clase de compuestos en estado sólido cristalino impurificados con activador, tales como sulfuros de zinc, oxisulfuros, vanadatos, fluoruros, óxidos y oxifluoruros de itrio y de metales de tierras raras impurificados con activador, o mezclas de los mismos.

Con el fin de estabilizar o dispersar el pigmento en la composición de tinta, de preferencia se agrega un agente dispersante a la composición de tinta. Este agente dispersante permite distribuir los pigmentos en forma homogénea en toda la composición de tinta y también ayuda a asegurar una capacidad adecuada de impresión continua de la composición de tinta, incluso después de un periodo prolongado de almacenamiento.

Mediante la adición de una cantidad apropiada de un agente floculante a una tinta para inyección de tinta pigmentada, se obtiene una desestabilización parcial del fluido de impresión, a través de una floculación débil, controlada, reversible del pigmento. Dicha desestabilización parcial da como resultado por un lado una sedimentación más rápida del pigmento, pero por otro lado produce un sedimento mucho más suave, el cual se vuelve a redispersar muy fácilmente después de la aplicación de un movimiento mecánico ligero (agitación o sacudida). En particular, las tintas sedimentadas se pueden redispersar completamente utilizando un agitador magnético sencillo a 200 rpm durante un periodo de dos minutos.

La floculación es una técnica conocida por el experto en la técnica, que se utiliza para hacer que las suspensiones finas, las cuales de lo contrario son difíciles de filtrar o de decantar, sean más gruesas mediante la acción de aglomeración de partículas. En el campo de la impresión, se distinguen, en particular, dos tipos diferentes de procesos de floculación, es decir una floculación "controlada" o "lenta", que da como resultado un depósito "suave", y una floculación "sin control" o "rápida", que da como resultado un depósito "duro". Sus definiciones se dan en Römpf's Lexikon "Lacke und Druckfarben" (p. 240, 1998), así como en Ullmann's "Encyclopädie der Technischen Chemie" (Vol. 11, p. 581-486, 4a edición, 1976) y el contenido de estas definiciones se incluye dentro de la solicitud. Por lo tanto, la floculación "controlada" se describe como una sedimentación lenta de las partículas suspendidas, que evita la creación de sedimentos densamente empacados y difíciles de redispersar. Los "agentes para floculación

controlada" son por lo tanto compuestos químicos los cuales, después de la adición a una suspensión, permiten obtener un "sedimento suave". El producto floculado resultante por lo general es susceptible de redispersión, pero este flocula de nuevo después de retirar la agitación. Esto se debe a la facilidad de formación y ruptura de los puentes de hidrógeno químicos, enlaces de coordinación, o fuerzas de Van-der-Waals, las cuales asocian las partículas floculadas. Un agente floculante como el utilizado de conformidad con la invención se selecciona a partir de estos tipos de agentes para floculación "controlada" que puedan formar sedimentos "suaves" susceptibles de redispersión en una forma tal como la descrita anteriormente.

Siempre y cuando se dosifique apropiadamente la cantidad de agente floculante como una función de la naturaleza, cantidad y tamaño de partículas del pigmento, se puede ajustar el grado de floculación para que quede entre los dos extremos no viables, como se descubrió mediante el trabajo experimental:

(i) una floculación muy intensa (cantidad grande de agente floculante agregada) da como resultado una sedimentación total muy rápida (< 15 minutos) pero que afecta fuertemente la estabilidad del fluido para impresión, lo que da como resultado una baja capacidad de impresión de la tinta.

(ii) una floculación muy débil (cantidad muy pequeña o nula de agente floculante agregada) da como resultado una sedimentación muy lenta (> 48 h); la tinta resultante tiene una capacidad de impresión muy adecuada pero es imposible volver a dispersarla sin aplicar fuerzas de mezclado de corte tangencial alto después que reposa durante algunos días.

La selección del agente floculante utilizado en una composición de conformidad con la invención depende de las propiedades específicas del solvente, del sistema de aglutinante o también de los compuestos requeridos de la composición, por lo tanto el agente floculante o sus interacciones cuando los componentes tienen que ser "compatibles" con estos componentes de la composición de tinta; un experto en la técnica será capaz de hacer la selección correcta.

Para líquidos con base acuosa, los agentes para floculación (floculantes) pueden ser de dos tipos:

(i) agentes para floculación inorgánicos que comprenden sales inorgánicas, en especial sales de cationes de aluminio, calcio o hierro, (III), por ejemplo sulfato de aluminio o cloruro de hierro(III), cloruro de calcio, etcétera. Estos cationes se hidrolizan para formar hidroxipolímeros inorgánicos al valor de pH de la solución. Las partículas finas, suspendidas en el líquido que contiene al floculante, se unen químicamente, mediante la acción de puentes de hidrógeno, a la sal de metal hidrolizada, es decir las partículas se revisten con una capa fina de hidróxido de metal. Es la interacción entre las superficies de las partículas, revestidas de esta manera, lo que hace que se asocien, formando agregados más grandes los cuales con el tiempo precipitan.

(ii) los agentes floculantes orgánicos comprenden polímeros orgánicos que portan grupos funcionales que pueden interactuar con, y unirse a, la superficie de las partículas. El mecanismo de floculación es el mismo que en el caso de las sales de metal hidrolizado. Los ejemplos de dichos polímeros son poliácridatos, poliácridamida hidrolizada, polisulfonato, polifosfatos y polifosfonatos (aniónicos), poli-iminas, poliaminas cuaternizadas (catiónicas), poliácridamida (no iónica), etcétera. También se pueden utilizar combinaciones de floculantes aniónicos y catiónicos para incrementar el efecto de floculación.

Para líquidos con base de solvente orgánico, los agentes para floculación controlada son principalmente, pero no en forma exclusiva, de naturaleza polimérica. Estos se unen a las partículas y actúan mediante la construcción de "puentes" entre partículas de pigmento individuales a través de los grupos funcionales químicos libres remanentes, lo que da como resultado una red tridimensional que implica a dichas partículas. Los ejemplos de dichos polímeros son: ácidos poli carboxílicos o sales de ácidos poli carboxílicos, sales de alquilamonio de ácidos poli carboxílicos, poliaminas o sales de poliaminas, sales de ácido poli carboxílico de una amida de poliamina, poliamidas, sales de alquilolamonio de un ácido graso insaturado, poli ásteres de ácido policarboxílico insaturado de bajo peso molecular, ácidos carboxílicos o ácidos fosfónicos que tienen la fórmula $R_1PO_3(R_2)_2$ (con $R_1 = H$, alquilo; $R_2 = H$, alquilo o arilo) y sus sales, etc., o mezclas de los mismos.

Los agentes para floculación controlada también son conocidos como aditivos estabilizadores para sistemas de pintura basadas en solvente. Dichos sistemas tienen por lo general un alto contenido de pigmento, es decir, estos tienen un contenido de sólidos del orden de 30% en peso. La adición de dichos aditivos estabilizadores conduce a una floculación controlada de los sólidos, es decir se forman "puentes" entre las partículas individuales de pigmento suspendidas, ocasionando que se desarrolle una estructura tridimensional "espaciosa", la cual llena el volumen entero de líquido. Las pinturas obtenidas a través de la floculación controlada del pigmento muestran una tixotropía marcada y un peso específico menos compacto del precipitado floculado que el que resulta de la mera sedimentación del pigmento en ausencia del agente floculante. En particular, eligiendo las condiciones apropiadas, el precipitado floculado ocupa el volumen entero de la pintura, y se evitan completamente la inundación, flotación, sedimentación y corrimiento del pigmento.

La composición de tinta de conformidad con la invención se puede aplicar para métodos de impresión que utilizan tintas líquidas. Dichas tintas para impresión líquidas utilizadas pueden ser por ejemplo tintas para inyección bajo

demanda, tintas para huecograbado, tintas helio-fléxicas, tintas para serigrafía, tintas para inyección de tinta, etcétera. De preferencia se puede utilizar una composición de conformidad con la invención para aplicaciones de impresión por inyección de tinta.

Los aditivos de revestimiento para lograr la floculación controlada son conocidos por el experto en la técnica y se pueden conseguir comercialmente. En particular, los productos "Anti-Terra®" "Bykumen®" de BYK Chemie GmbH, Wesel, Alemania son agentes estabilizadores bien conocidos que se recomiendan para sistemas de pintura basados en solvente. Estos actúan en forma precisa como agentes para floculación controlada los cuales estabilizan la dispersión del pigmento formando una red tridimensional suelta entre las partículas de pigmento individuales. En forma notable, Anti-Terra®-2003 es una solución de una sal de alquilamonio de un ácido policarboxílico; Anti-Terra®-204/205 son soluciones de una sal de ácido policarboxílico de amidas de poliamina; Anti-Terra®-206 es una solución de una sal de alquilolamonio de un ácido graso insaturado; y Bykumen® es una solución de un poliéster de ácido policarboxílico de carácter ácido insaturado de peso molecular más bajo. También se pueden conseguir productos similares a partir de otros proveedores (por ejemplo EFKA, la gama de productos 5xxx).

Inicialmente se intentó "estabilizar" una tinta para inyección de tinta en una forma similar a aquella recomendada para la estabilización de pinturas. Sin embargo, debido a que el contenido de sólidos de una tinta para inyección de tinta es únicamente del orden de 3% del peso total de la tinta, por ejemplo aproximadamente 10 veces menos que el contenido de sólidos de una pintura, la adición de Anti-Terra® a la suspensión de pigmentos no da como resultado que se evite la sedimentación del pigmento, como se esperaba inicialmente, pero, por el contrario, éste acelera fuertemente el proceso de sedimentación del pigmento.

En forma sorpresiva, se encontró que el pigmento floculado con Anti-Terra® forma un sedimento suave, el cual se vuelve a dispersar fácilmente, y el cual se puede imprimir después de volverlo a dispersar sin que se presente ninguna obstrucción de las boquillas de la impresora. Por toda la evidencia, la mezcla de dichos aditivos con las tintas pigmentadas para inyección de tinta actúa sobre la suspensión de sólidos en una forma muy similar que aquella de las pinturas formando aglomerados tridimensionales reversibles. Contrario a lo que sucede en las pinturas, estos aglomerados tridimensionales formados a partir de tintas pigmentadas para inyección de tinta no tienen un volumen suficiente para ocupar, por un lado, el espacio completo del líquido; por lo tanto, se observa precipitación. Por otro lado, en forma sorpresiva, el sedimento formado de esta manera es con mucho no tan compacto como el sedimento formado en ausencia de dicho aditivo floculante; el sedimento floculado permanece susceptible a redispersión, y el líquido redisperso permanece susceptible de impresión mediante inyección de tinta.

La concentración del agente floculante se debe elegir de modo tal que interactúe en forma apropiada con la superficie de partícula disponible. Las concentraciones útiles están en el intervalo de 0.01 a 20% del peso del pigmento inorgánico dependiendo de la naturaleza y del peso molar del floculante, de la polaridad del solvente en el fluido, así como de la superficie de partícula disponible. Muy baja. Además, se pueden agregar a la composición de tinta para inyección de tinta compuestos adicionales tales como agentes dispersantes (tales como ácido mirístico, Gantrez AN, Zefrim etc.), desespumantes (tales como BYK®-022 (poliglicoles), BYK®-024 (polisiloxano), humectantes (tales como glicoles, éteres de glicol, N-metil-pirrolidona, etc.), agente para conductividad (electrolitos tales como LiNO₃, cloruro de tetrabutilamonio, *p*-toluensulfonato de sodio, etc.), plastificante (por ejemplo citroflex, ftalatos, etc.), promotores de adhesión (silanos, organatos de titanio, etc.) y biocidas.

La presente invención también se refiere a un método de fabricación de una composición de tinta para impresión que comprende los pasos de:

- (a) proporcionar un solvente, un aglutinante, agentes dispersantes, desespumantes, humectantes y de control de la conductividad opcionales y también proporcionar al menos un pigmento;
- (b) dispersar previamente el pigmento en la mezcla del paso (a);
- (c) agregar más solvente y componentes opcionales a la mezcla del paso (b); y
- (d) agregar al menos un agente floculante, ya sea a la mezcla del paso (a) o a la mezcla del paso (c), en las cuales el agente floculante es capaz de formar un sedimento redispersable de dicho pigmento en dicha composición.

De preferencia, dicho método de fabricación comprende también los pasos de:

- (e) preparar una composición de acuerdo con los pasos (a) a (c) sin agregar un agente floculante;
- (f) combinar la mezcla del paso (e) con la mezcla del paso (d).

De acuerdo con una realización adicional, el agente floculante agregado en el paso (d) se selecciona del grupo que comprende ácidos policarboxílicos o sales de un ácido policarboxílico, sales de alquilamonio de un ácido policarboxílico, poliaminas o sales de una poliamina, sales de ácido policarboxílico de una poliamina amida, poliamidas, sales de alquilolamonio de un ácido graso insaturado, poliésteres de ácido policarboxílico insaturado de bajo peso molecular, poliácridatos, poliácridamida hidrolizada, poliminas, (poli)fosfatos, (poli)fosfonatos, poliaminas cuaternizadas y poliácridamidas o mezclas de los mismos.

La presente invención también se refiere al uso de una composición de tinta para impresión tal como se describió anteriormente para imprimir documentos o artículos de seguridad. De preferencia, dicha tinta se usa para la impresión por inyección de tinta, particularmente para la impresión por inyección de tinta continua.

La presente invención también se refiere al uso de un agente floculante seleccionado del grupo que comprende ácidos policarboxílicos o sales de un ácido policarboxílico, sales de alquilamonio de un ácido policarboxílico, poliaminas o sales de una poliamina, sales de ácido policarboxílico de una poliamina amida, poliamidas, sales de alquilolamonio de un ácido graso insaturado, poliésteres de ácido policarboxílico insaturado de bajo peso molecular, poliacrilatos, poliacrilamida hidrolizada, poliiiminas, (poli)fosfatos, (poli)fosfonatos, poliaminas cuaternizadas y poliacrilamidas o mezclas de los mismos para incrementar la capacidad de redispersión de sedimentos de pigmento en composiciones de tinta de acuerdo con la invención.

Modalidades de ejemplo

Una primera modalidad de la invención se refiere a una tinta para inyección de tinta que comprende un compuesto luminiscente de oxisulfuro de itrio de conversión ascendente de la fórmula $Y_2O_2S:Er, Yb$ activado con erbio/iterbio. El producto luminiscente tiene un tamaño de partícula promedio del orden de una micra. La tinta comprende también un aglutinante termoplástico polimérico (resina de polivinilbutiral) disuelto en un solvente (etanol), un agente tensioactivo para soporte de la dispersión del pigmento, una sal para asegurar la conductividad eléctrica de la tinta, un humectante para evitar la obstrucción de la boquilla de la impresora y el agente de floculación controlada Anti-Terra®-204 (o EFKA 5054). Para esta modalidad se obtienen capacidad adecuada de impresión y capacidad adecuada de redispersión.

También se puede obtener una capacidad adecuada de redispersión de la tinta pigmentada para impresión por inyección continua de tinta, de conformidad con la presente invención para una suspensión acuosa del pigmento inorgánico, aplicando el mismo principio de floculación controlada.

Una segunda modalidad de la invención se refiere a una tinta para inyección de tinta que comprende un pigmento luminiscente de conversión descendente (un sulfuro de zinc activado con cobre), que tiene un tamaño de partícula promedio de 300 nanómetros. También comprende un dispersante/aglutinante (invención policarboxílica para una suspensión acuosa del pigmento inorgánico, aplicando el mismo principio de floculación controlada).

Una segunda modalidad de la invención se refiere a una tinta para inyección de tinta que comprende un pigmento luminiscente de conversión descendente (un sulfuro de zinc activado con cobre), que tiene un tamaño de partícula promedio de 300 nanómetros. Esta también comprende un dispersante/ aglutinante (sal sódica de ácido policarboxílico) y agua como el solvente. La suspensión estable se puede flocular en forma reversible después de la adición de un agente floculante polimérico de los tipos mencionados. De manera alternativa, también se puede inducir la floculación reversible mediante la adición de hidróxido de sodio, $FeCl_3$ o mediante el uso de un agente floculante que actúe sobre la estabilidad electrostática de la suspensión (ZetaG). La suspensión meta-estable resultante se sedimenta parcialmente (sedimentación suave) en el transcurso de 24 horas pero se vuelve a dispersar fácilmente después de la aplicación de un movimiento mecánico ligero. Además la capacidad de impresión y la señal de luminiscencia de los caracteres no se ven afectadas por la adición del agente "floculante".

También se puede obtener una capacidad adecuada de redispersión de la tinta pigmentada para impresión por inyección continua de tinta, de conformidad con la presente invención, suministrando el pigmento en dos estados diferentes; una parte del pigmento tiene un comportamiento de sedimentación suave (floculación débil controlada), y otra parte del pigmento tiene un comportamiento de sedimentación más dura. La mezcla de los dos tipos de suspensión da como resultado un efecto de sedimentación fraccionada como se puede observar en la tercera modalidad.

Una tercera modalidad de la invención se refiere por lo tanto a una formulación de tinta para inyección de tinta que comprende un compuesto luminiscente de oxisulfuro de itrio con conversión ascendente activado por erbio/iterbio de la fórmula $Y_2O_2S:Er, Yb$. El producto luminiscente tiene un tamaño de partícula promedio de alrededor de una micra. La formulación también comprende una resina termoplástica polimérica, disuelta en un solvente (etanol/metil-etil-cetona, MEK), un agente tensioactivo que soporte la dispersión del pigmento, una sal para asegurar la conductividad eléctrica de la tinta, un humectante para evitar la obstrucción de la boquilla de la impresora y el agente de floculación controlada, Anti-Terra® (o EFKA) como aditivos.

Como se describe en la primera modalidad, una primera parte de la suspensión de pigmento (fluido A) se flocula utilizando un agente de floculación polimérico en el proceso de molienda. La suspensión obtenida (fluido A) se agrega después a una segunda parte de la suspensión de pigmento (fluido B), la cual está libre de agente floculante, y se mezclan minuciosamente, para obtener como resultado un líquido de impresión que presenta un efecto de sedimentación diferencial. La relación en peso de la suspensión floculada (fluido A) a suspensión no floculada (fluido B) puede variar entre 0.4 a 2.5 en la formulación global.

Por lo tanto, si la sedimentación dura de la parte no floculada del pigmento se presenta en un tiempo posterior que

aquel de la sedimentación suave de la parte floculada del pigmento, el sedimento completo se puede redispersar muy fácilmente. Esto se debe a que la parte inferior consiste de sedimento "suave" el cual es fácil de redispersar y el cual toma también la capa superior de sedimento duro en la dispersión. Asimismo, la capacidad de impresión de la tinta no se ve afectada por la presencia del pigmento parcialmente floculado; tan pronto como la tinta se agita y se hace circular, los aglomerados floculados se disocian nuevamente en partículas individuales.

El pigmento utilizado como un auxiliar de redispersión no debe ser necesariamente del mismo tipo que el pigmento de seguridad luminiscente, como se muestra en la siguiente modalidad:

Una cuarta modalidad de la invención se refiere a una tinta para inyección de tinta, que comprende un pigmento luminiscente de oxisulfuro de itrio con conversión ascendente activado por erbio/ iterbio de la fórmula $Y_2O_2S:Er, Yb$, como un primer pigmento que tiene un tamaño de partícula promedio de alrededor de una micra. Dicho primer pigmento se dispersa en un fluido A, que comprende un aglutinante polimérico (copolímero de cloruro de vinilo) , un solvente (MEK) , un agente tensioactivo para dispersar el pigmento, un humectante (Dowanol DPM), y una sal para impartir conductividad eléctrica a la tinta. El segundo pigmento es un compuesto luminiscente de conversión descendente (un sulfuro de zinc activado por cobre) que tiene un tamaño de partícula promedio de 300 nanómetros, el cual se dispersa en el fluido B. El fluido B también comprende un aglutinante polimérico (copolímero de cloruro de vinilo), un solvente (MEK), un agente tensioactivo para dispersar el pigmento, un humectante (Dowanol DPM), una sal y un agente para floculación controlada.

Mezclando el fluido A y el fluido B, en proporciones A:B que varían entre 0.4 y 2.5 de la relación en peso se obtiene un líquido para impresión, que presenta un efecto de sedimentación diferencial, el cual produce una capa inferior de sedimento suave, cubierta por una capa de sedimento duro. El sedimento completo se puede dispersar fácilmente. Asimismo, este fluido para impresión tiene tanto una capacidad adecuada de impresión impartida por el fluido A, como propiedades adecuadas de redispersión impartidas por el fluido B.

La invención será descrita adicionalmente mediante los siguientes ejemplos de formulación, los cuales pretenden ser sólo ilustrativos de la invención y los cuales en ninguna manera limitan su campo:

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de una modalidad de la presente invención en la cual la cantidad total de pigmento de seguridad inorgánico se dispersa en presencia del agente para floculación controlada, Anti-Terra®, formando una tinta en suspensión meta-estable. Se utiliza la dosificación apropiada del agente para floculación controlada en una relación en peso entre 0.1 y 10% en peso, de preferencia de 0.5 a 3% en peso, del peso del pigmento inorgánico (dependiendo de la naturaleza y tamaño de partícula del pigmento y de la polaridad del solvente), para producir sedimentos suaves que se pueden redispersar fácilmente y cuya dispersión es lo suficientemente estable bajo agitación y circulación de la tinta para ofrecer una capacidad adecuada de impresión de la tinta. A relaciones de peso más altas, la floculación es muy rápida, conduciendo a una tinta inestable que se sedimenta muy rápidamente y como resultado se obtiene una capacidad de impresión muy baja. A relaciones en peso menores, la suspensión estable sedimenta en forma muy lenta, produciendo un sedimento duro que requiere mezclado con velocidad de esfuerzo cortante alto para que se vuelva a dispersar. Se emplean los siguientes ingredientes en las cantidades en peso indicadas.

Ingredientes para la base de molino 1	Partes
Etanol	240
Pioloform BL 18 (Wacker Chemie)	80
Zephrym PD 7000 (ICI)	10
Anti-Terra 204 (Byk Chemie)	0.4
Luminiscente de oxisulfuro de itrio $Y_2O_2S:Er, Yb$	40

Primero se dispersa previamente el pigmento inorgánico en la base de molino anterior utilizando una mezcladora con velocidad de esfuerzo cortante alto durante 15 minutos aproximadamente. Los aglomerados de pigmento remanentes en la base de molino se disocian después mediante un pasaje a través del molino de cuentas (cuentas de ZrO_2 , de 2 mm de diámetro).

Ingredientes para la tinta 1	Partes
Base de molino 1	370
$LiNO_3$ (Fluka)***	15
Etanol	595
Dowanol DPM (Dow)	20
*** para proveer conductividad eléctrica	

Los ingredientes se mezclan juntos para obtener la tinta para inyección de tinta de conformidad con la presente invención.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de otra modalidad de la presente invención en la cual la cantidad total del pigmento de seguridad inorgánico presente se dispersa en un solvente (agua) en presencia de un dispersante a base de sal sódica de ácido policarboxílico, formando de esta manera una suspensión estable. El agente para floculación controlada se introduce después del paso de molienda en la suspensión estable, desestabilizando parcialmente la tinta y favoreciendo su redispersión. Por lo tanto se emplean los siguientes ingredientes en las cantidades en peso indicadas.

Ingredientes para la base de molino 2	Partes
Agua	106
Hidróxido de sodio (Fluka)	4
Gantrez AN BF 119 (ISP)	8
Pigmento de sulfuro de zinc activado con cobre	42

Primero se dispersa previamente el pigmento inorgánico en la base de molino anterior utilizando una mezcladora con velocidad de esfuerzo cortante alto durante 15 minutos aproximadamente. Los aglomerados de pigmento remanentes en la base de molino se disocian posteriormente mediante un pasaje a través del molino de cuentas (cuentas de ZrO_2 , de 2 mm de diámetro) . En este contexto el NaOH sirve como un agente neutralizante para el componente aglutinante.

Ingredientes para la tinta 2	Partes
Base de molino 2	160
Agua	800
ZETAG 7125 (Ciba SC)	4
Dowanol DPM (Dow)	20

Los ingredientes se mezclan juntos para obtener la tinta 2 para inyección de tinta de conformidad con la presente invención.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de una modalidad de la presente invención en la cual solamente una parte del pigmento de seguridad inorgánico presente se dispersa en presencia del agente de floculación controlada Anti-Terra®-203, para formar una tinta en suspensión meta-estable (tinta 3A). La parte remanente del pigmento se dispersa en ausencia de agente para floculación controlada, formando una tinta en suspensión estable (tinta 3B). Por último, se mezclan las dos partes de tinta en una relación apropiada, para producir una tinta que presente un efecto de sedimentación fraccionada (es decir un sedimento que cae rápidamente, cubierto por un sedimento duro que cae más lentamente, la cual tiene tanto capacidad de redispersión adecuada como capacidad de impresión adecuada).

La dosificación apropiada del agente para floculación controlada en la tinta A en una relación entre 0.1 y 10% en peso, del pigmento inorgánico, produce un sedimento suave el cual se puede volver a dispersar fácilmente pero cuya dispersión es lo suficientemente estable para ofrecer capacidad de impresión adecuada. La relación en peso de agente floculante a pigmento inorgánico, de manera más preferida, está entre 0.5 a 3% para proveer propiedades de redispersión óptimas a la tinta del ejemplo 3. A relaciones más altas la floculación es muy rápida, conduciendo a una tinta inestable la cual sedimenta muy rápidamente y tiene una capacidad de impresión muy baja. A una relación más baja, la suspensión estable sedimenta muy lentamente, produciendo un sedimento duro que requiere de mezclado con fuerza de esfuerzo cortante alto para que se redisperse. Se utilizan los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas.

Ingredientes para la base de molino 3A	Partes
Metil-etil-cetona	100
Paraloid DM-55 (Rohm & Haas)	30
Etanol	120
Pioloform BL 18 (Wacker Chemie)	40
Acido mirístico (Fluka)	5
Anti-Terra 203 (Byk Chemie)	1
Luminiscente de oxisulfuro de itrio $Y_2O_3:S:Er, Yb$	40

Ingredientes para la base de molino 3B	Partes
Metil-etil-cetona	100
Paraloid DM-55 (Rohm & Haas)	30
Etanol	120
Pioloform BL 18 (Wacker Chemie)	50
Acido mirístico (Fluka)	10

Luminiscente de oxisulfuro de itrio $Y_2O_2S:Er, Yb$

40

Primero se dispersa previamente los pigmentos inorgánicos en las bases de molino anteriores utilizando una mezcladora con fuerza de esfuerzo cortante alto durante 15 minutos aproximadamente. Los aglomerados de pigmento remanentes en la base de molino se disocian posteriormente mediante un pasaje a través del molino de cuentas (cuentas de ZrO_2 , de 2 mm de diámetro).

Ingredientes para la tinta 3A	Partes
Base de molino 3A	310
Cloruro de tetrabutilamonio (Fluka)***	10
Etanol	660
Dowanol DPM (Dow)	20

Ingredientes para la tinta 3A	Partes
Base de molino 3B	310
Cloruro de tetrabutilamonio (Fluka)***	10
Etanol	660
Dowanol DPM (Dow)	20

Ingredientes para la tinta 3	Partes
Tinta 3A	500
Tinta 3B	500

*** para proveer conductividad eléctrica

- Los ingredientes se mezclan juntos para obtener la tinta para inyección de tinta de conformidad con la presente invención.

Ejemplo 4

- Este ejemplo ilustra la preparación de una modalidad de la presente invención, que comprende dos pigmentos de seguridad inorgánicos, en la cual solamente uno de dichos dos pigmentos de seguridad inorgánicos se dispersa en presencia de un agente tensioactivo y después se obtiene floculación reversible después de la adición del agente para conductividad (desestabilización electrostática). La tinta en suspensión meta-estable (tinta 4A) es por lo tanto el resultado de la acción combinada del agente tensioactivo dispersante y del agente de conductividad para desestabilización electrostática. El otro de dichos pigmentos de seguridad se dispersa en ausencia de cualesquier floculación, formando una tinta en suspensión estable (tinta 4B). Por último, para evitar la sedimentación dura de la tinta 4B, se mezclan las dos tintas en una relación apropiada, para producir una tinta que presente un efecto de sedimentación fraccionada (es decir un sedimento que cae rápidamente, cubierto por un sedimento duro que cae más lentamente), la cual tiene tanto capacidad de redispersión adecuada como capacidad de impresión adecuada.

- La dosificación apropiada del agente tensioactivo que actúa en presencia de la sal de metal presente como un agente para floculación controlada en la tinta 4A es suministrada por una relación en peso entre 0.1 y 10% en peso del pigmento inorgánico, para crear un sedimento suave el cual se puede volver a dispersar fácilmente pero cuya dispersión es lo suficientemente estable para ofrecer capacidad de impresión adecuada. Se descubrió que la relación en peso de agente floculante a pigmento inorgánico más preferida está entre 2 a 8%, para proveer redispersión óptima de la tinta del ejemplo 4A. A una relación más alta la floculación es muy rápida, conduciendo a una tinta inestable la cual sedimenta muy rápidamente y tiene una capacidad de impresión muy baja. A una relación más baja, la suspensión estable sedimenta muy lentamente, produciendo un sedimento duro que requiere de mezclado con fuerza de esfuerzo cortante alto para que se vuelva a dispersar. Se utilizan los siguientes ingredientes en las cantidades indicadas.

Ingredientes para la base de molino 4A	Partes
Metil-etil-cetona	250
Resina vinílica UCAR VMCA (Dow)	130
Acido octilfosfónico	6
Pigmento de sulfuro de zinc activado con cobre	100

Ingredientes para la base de molino 4B	Partes
Metil-etil-cetona	250
Resina vinílica UCAR VMCA (Dow)	100
Resina vinílica UCAR VMOH (Dow)	30
Acido mirístico	50
Luminiscente de oxisulfuro de itrio $Y_2O_2S:Er, Yb$	100

Primero se dispersan previamente los pigmentos inorgánicos en las bases de molino anteriores utilizando una mezcladora con fuerza de esfuerzo cortante alto durante 15 minutos aproximadamente. Los aglomerados de pigmento remanentes en la base de molino se disocian posteriormente mediante un pasaje a través del molino de cuentas (cuentas de ZrO_2 , de 2 mm de diámetro).

5

Ingredientes para la tinta 4A		Partes
Base de molino 4A		500
Metil-etil-cetona		470
Cloruro de tetrabutilamonio (Fluka)***		10
Dowanol DPM (Dow)		20
Ingredientes para la tinta 4B		Partes
Base de molino 4B		470
Metil-etil-cetona		500
Cloruro de tetrabutilamonio (Fluka)***		10
Dowanol DPM (Dow)		20
Ingredientes para la tinta 4		Partes
Tinta 4A		500
Tinta 4B		500
*** para proveer conductividad eléctrica		

Los ingredientes se mezclan juntos para obtener la tinta para inyección de tinta de conformidad con la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición de tinta para impresión que comprende

- 5 - al menos un solvente,
 - un sistema de aglutinante,
 - agentes desespumantes, humectantes y de control de la conductividad opcionales, y
 - al menos un pigmento luminiscente inorgánico seleccionado del grupo de compuestos cristalinos que
 10 comprenden sulfuros de zinc impurificados con activador, oxisulfuros, vanadatos, fluoruros, óxidos y oxifluoruros
 de itrio y las tierras raras, o mezclas de los mismos,

la composición que comprende al menos un agente floculante, agente floculante que es capaz de formar un sedimento redispersable de dicho pigmento en dicha composición.

15 2. Composición de tinta para impresión de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual dicho agente floculante es un agente floculante inorgánico.

3. Composición de tinta para impresión de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual dicho agente floculante es un agente floculante orgánico.

20 4. Composición de tinta para impresión de acuerdo con la reivindicación 3, en la cual dicho agente floculante se selecciona del grupo que consiste en ácidos policarboxílicos o sales de un ácido policarboxílico, sales de alquilamonio de un ácido policarboxílico, poliaminas o sales de una poliamina, sales de ácido policarboxílico de una poliamina amida, poliamidas, sales de alquilolamonio de un ácido graso insaturado, poliésteres de ácido 25 policarboxílico insaturado de bajo peso molecular, poliácridatos, poliácridamida hidrolizada, poliiminas, (poli)fosfatos, (poli)fosfonatos poliaminas cuaternizadas y poliácridamidas o mezclas de los mismos.

5. Composición de tinta para impresión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la cual la composición comprende también al menos un agente dispersante.

30 6. Composición de tinta para impresión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 en la cual dicho solvente se selecciona del grupo que comprende agua, alcoholes, cetonas y ésteres o mezclas de los mismos.

35 7. Composición de tinta para impresión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en la cual dicho solvente asciende a al menos el 70% en peso de la composición de tinta global.

8. Uso de una composición de tinta para impresión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para imprimir documentos o artículos de seguridad.

40 9. Uso de la tinta para impresión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 para la impresión por inyección de tinta, particularmente para la impresión por inyección de tinta continua.

45 10. Uso de un agente floculante seleccionado del grupo que comprende ácidos policarboxílicos o sales de un ácido policarboxílico, sales de alquilamonio de un ácido policarboxílico, poliaminas o sales de una poliamina, sales de ácido policarboxílico de una poliamina amida, poliamidas, sales de alquilolamonio de un ácido graso insaturado, poliésteres de ácido policarboxílico insaturado de bajo peso molecular, poliácridatos, poliácridamida hidrolizada, poliiminas, (poli)fosfatos, (poli)fosfonatos, poliaminas cuaternizadas y poliácridamidas o mezclas de los mismos para incrementar la capacidad de redispersión de sedimentos de pigmento en composiciones de tinta de acuerdo con 50 cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Método de fabricación de una composición de tinta para impresión que comprende los pasos de:

- 55 (a) proporcionar un solvente, un aglutinante, agentes dispersantes, desespumantes, humectantes y de control de la conductividad opcionales y también proporcionar al menos un pigmento luminiscente inorgánico seleccionado del grupo de compuestos cristalinos que comprende sulfuros de zinc impurificados con activador, oxisulfuros, vanadatos, fluoruros, óxidos y oxifluoruros de itrio y las tierras raras, o mezclas de los mismos;
 (b) dispersar previamente el pigmento en la mezcla del paso (a);
 (c) agregar más solvente y componentes opcionales a la mezcla del paso (b); y
 (d) agregar al menos un agente floculante, ya sea a la mezcla del paso (a) o a la mezcla del paso (c), en las
 60 cuales el agente floculante es capaz de formar un sedimento redispersable de dicho pigmento en dicha composición.

12. Método de fabricación de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende también los pasos de:

- 65 (e) preparar una composición de acuerdo con los pasos (a) a (c) sin agregar un agente floculante;
 (f) combinar la mezcla del paso (e) con la mezcla del paso (d).

- 5 13. Método de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, en el cual el agente floculante agregado en el paso (d) se selecciona del grupo que comprende ácidos policarboxílicos o sales de un ácido policarboxílico, sales de alquilamonio de un ácido policarboxílico, poliaminas o sales de una poliamina, sales de ácido policarboxílico de una poliamina amida, poliamidas, sales de alquilolamonio de un ácido graso insaturado, poliésteres de ácido policarboxílico insaturado de bajo peso molecular, poliacrilatos, poliacrilamida hidrolizada, poliiminas, (poli)fosfatos, (poli)-fosfonatos, poliaminas cuaternizadas y poliacrilamidas o mezclas de los mismos.