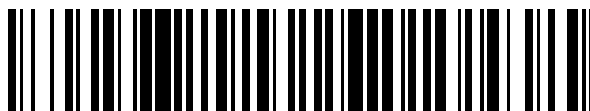


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 455 019**

51 Int. Cl.:

C09C 3/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2008 E 08855887 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 2217666**

54 Título: **Pigmento de seguridad**

30 Prioridad:

04.12.2007 DE 102007058601

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

14.04.2014

73 Titular/es:

**MERCK PATENT GMBH (100.0%)
FRANKFURTER STRASSE 250
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:

**PETRY, RALF;
WEIDEN, MICHAEL;
KLEIN, SYLKE y
ULLMANN, KLAUS-CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 455 019 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

Pigmento de seguridad

5 La presente invención hace referencia a la utilización de un pigmento de seguridad con una característica de seguridad oculta de manera intrínseca y/o pericial, que puede emplearse para la pigmentación de pinturas, lacas, pinturas en polvo, tintas de impresión, composiciones de revestimientos, plásticos, adhesivos, pastas para la fabricación de papel, materiales de construcción, composiciones de caucho, explosivos o similares, donde de manera preferente se utiliza allí para identificar o verificar la autenticidad de ese producto. El pigmento de seguridad presenta ventajas en particular también en el caso de la pigmentación de documentos de seguridad y productos de seguridad.

10 Cada vez se torna más relevante la protección de productos de toda clase contra imitaciones y falsificaciones. En particular se realizan con frecuencia imitaciones de los productos de marcas de elevada calidad, donde éstos se ofrecen a la venta en empaques que poseen un efecto realmente engañoso. También existen cada vez más casos en los cuales se falsifican productos farmacéuticos o piezas de repuesto, de manera que no sólo se produce un daño material para el fabricante del producto original, sino que también eventualmente pueden ocasionarse daños considerables para la salud o riesgos para los usuarios.

15 Debido a ello, por parte de las industrias se han realizado grandes esfuerzos para proteger a los fabricantes de productos de marca de toda clase frente a la pérdida de imagen y reclamaciones por daños y perjuicios, así como proteger a los clientes o pacientes frente a efectos imprevisibles ocasionados por los productos. Asimismo, no existe duda alguna de que los productos que debido a su uso se encuentran sujetos a medidas especiales de seguridad, a saber, documentos de seguridad o productos de seguridad, como billetes, cheques, tarjetas bancarias o de crédito, tarjetas de cheques, títulos, escrituras, documentos de identidad y similares, deben estar protegidos de formas múltiples de manera que pueda comprobarse su autenticidad.

Las características de seguridad en los productos arriba mencionados se integran en el producto siempre que sea posible en cuanto a su condición, o se colocan en el producto o en su empaque de forma próxima.

25 Por lo general, las características de seguridad se distinguen entre características de seguridad descubiertas u ocultas. Generalmente, se utiliza una combinación de las dos formas.

30 Las características de seguridad descubiertas deben ser accesibles para el observador inexperto, de manera que éste pueda verificar fácilmente por sí solo la autenticidad del producto mediante determinados signos conocidos. Por tanto, las características de seguridad descubiertas son aquellas que pueden reconocerse sin medios auxiliares o con escasos medios auxiliares. Para ello se utilizan con frecuencia elementos de seguridad de color, en particular aquellos con un efecto de movimiento del color, el cual modifica su color en función del ángulo de iluminación y/o de observación, hologramas, kinegramas, marcas de agua, hilos de seguridad o similares. Los elementos de seguridad de este tipo se utilizan para una identificación básica a través de los consumidores finales, la aduana o expertos capacitados y pueden identificarse con facilidad (nivel de identificación 1).

35 Para la identificación calificada de elementos de seguridad se utilizan características de seguridad ocultas (nivel 2), las cuales no son visibles sin medios auxiliares y sólo pueden ser reconocidas por el observador cualificado, como por ejemplo comerciantes certificados o inspectores, en la aduana o por otras autoridades. Los elementos de seguridad de este tipo sólo pueden localizarse siguiendo instrucciones y se componen por ejemplo de sustancias aditivas que, en determinados lugares del producto, despliegan su actividad UV o IR bajo determinadas condiciones, o de materiales cristalino líquidos o marcadores empleados de forma dirigida, donde estos últimos pueden identificarse por ejemplo mediante un orden determinado de la estructura de sus capas, se encuentran presentes sólo en una concentración muy reducida y son visibles sólo a través de la utilización de medios auxiliares determinados (dispositivos ampliadores)

45 El nivel de identificación más elevado (nivel 3) presenta características periciales que son de utilidad para realizar el seguimiento del producto por parte del titular de la marca y sólo se dan a conocer al titular de la marca, autoridades judiciales y especialistas. Las características de seguridad de este tipo sólo pueden encontrarse bajo condiciones informativas y técnicas determinadas y se utilizan ante todo para comprobar la autenticidad o la falsificación de productos en juicio, para el seguimiento de productos mediante cadenas de distribución comercial, para descubrir "ovejas negras" en la cadena de producción o de distribución, desviaciones del producto, comercio paralelo y reimportaciones ilegales, entre otras cosas. Ejemplo de ello son los marcadores de ADN, smart-label RFID-transponder (etiquetas inteligentes, transpondedores RFID) o similares.

50 Los marcadores son partículas en microescala que por lo general se añaden a un producto en cantidades muy reducidas para poder detectarse nuevamente sólo bajo condiciones determinadas, utilizándose de este modo para la identificación del producto o para comprobar la autenticidad de los productos. Éstos presentan propiedades

específicas de las partículas que facilitan su detectabilidad o clasificación. A menudo se trata de partículas de varias capas que pueden codificarse mediante el color y/o la sucesión de las capas, a los que pueden asociarse determinados productos, lotes de productos o fabricantes.

5 Las propiedades químicas o físicas de las partículas de este tipo pueden también conformar la base para que puedan ser detectados nuevamente.

Por lo general, los marcadores se agregan a los respectivos productos sólo en aquellas cantidades en las que pueden identificarse de forma directa bajo condiciones predeterminadas, pero de modo que no puedan ser percibidos sin los medios auxiliares correspondientes. Esto último presupone que sus propiedades se presentan de manera que éstas no influyen en gran medida la apariencia del producto en su totalidad, de modo que éste pueda diferenciarse aun ópticamente de productos comparables sin el agregado de ese marcador.

10 La utilización de pigmentos de efecto como marcadores ha sido descrita anteriormente. A modo de ejemplo, en la solicitud WO 2005/055236 se describe un método para verificar la autenticidad de polímeros mezclados con marcadores, donde como marcadores se utilizan por ejemplo pigmentos de metal en forma de hojuelas, los cuales sobre su superficie presentan un código de tamaño reducido, impreso microscópicamente o partículas especiales que muestran una modificación del color en función del ángulo de observación.

15 En polímeros que además se encuentran teñidos eventualmente con colorantes solubles orgánicos, las partículas de este tipo pueden detectarse de forma relativamente clara por el observador experto. Sin embargo, en el caso de que los polímeros estén teñidos mediante batido con pigmentos de efecto que presentan una composición del material similar a la de los marcadores y, puesto que al utilizarse para proporcionar color se emplean en grandes cantidades, la detectabilidad del marcador y, con ello, la verificación de la autenticidad del producto, sólo es posible de forma muy difícil, incluso para el observador experto.

20 En la solicitud US 4,243,734 se describe la utilización de láminas de polímeros o placas finas compuestas por láminas de metal perforadas o troqueladas que sobre su superficie, como marcadores, portan signos que pueden asociarse al fabricante o al titular. No obstante, la fabricación de los marcadores de este tipo es muy costosa, ya que se requiere una pluralidad de herramientas para poder aplicar sobre las partículas los distintos signos de forma individual. Debido a ello, la cantidad de posibilidades de variación es muy limitada, incrementándose además en gran medida el coste de los productos a ser identificados. Una rápida adecuación a las modificaciones deseadas en cuanto a la forma externa y al material de los marcadores se asocia también a una inversión adicional.

25 En la solicitud US 6,643,001 se describen también láminas con una forma y tamaño determinados que pueden codificarse mediante un modelo que se encuentra colocado sobre su superficie, donde dichas láminas se utilizan también para la identificación de los productos. Las láminas pueden cubrirse también de manera adicional con capas fluorescentes. Éstas se componen principalmente de materiales colestéricos cristalino líquidos que les otorgan una apariencia modificada en cuanto al color en función del ángulo de observación (efecto de movimiento del color o flop de color). Sin embargo, es muy difícil traspasar los materiales cristalino líquidos de este tipo a la forma regular deseada de la partícula, puesto que las capas polimerizadas del material cristalino líquido del material deben ser dispersadas de manera apropiada. Asimismo, la codificación sobre la superficie de las láminas sólo es posible mediante un tratamiento especial que no perjudica las propiedades ópticas de los materiales cristalino líquidos de los polímeros.

30 Por la solicitud EP 978 373 se conocen pigmentos que se obtienen a través de la trituración de series de estratos que presentan al menos dos capas situadas una sobre otra con propiedades químicas y/o físicas diferentes. Estos pigmentos presentan sobre su superficie uno o varios símbolos y pueden utilizarse como marcadores. De manera preferente, estos pigmentos pueden presentar un flop de color al ser observados bajo diferentes ángulos y presentan claramente más de dos capas. Los símbolos deben aplicarse mediante un láser sobre la superficie de los pigmentos.

35 La estructura de las capas de los pigmentos de este tipo es muy complicada y la aplicación de pequeños símbolos microscópicos por láser es muy difícil, puesto que el láser debe generar una estructura lineal muy fina para que cada pigmento presente al menos una parte identificable del símbolo. Además, un flop de color puede percibirse en pigmentos que se presentan de forma separada en un producto sólo como una coloración diferente de las partículas, independientemente de cómo se encuentren alineados los pigmentos en el producto. Al mover el producto en otro ángulo de observación, por el contrario, no se visualiza ningún flop de color para la partícula por separado. Por tanto, una identificación de la partícula prácticamente sólo es posible mediante los símbolos o partes de símbolos que se encuentran sobre la superficie.

40 En la solicitud WO 2005/017048 se describen láminas para aplicaciones de seguridad ocultas que se componen de una capa dieléctrica inorgánica individual y que poseen una forma seleccionada y/o sobre su superficie presentan un modelo o símbolo. De manera preferente, esas láminas se componen de sulfuro de cinc. Si ese material se trata de forma correspondiente también puede fluorescer. La forma externa de las láminas, sin embargo, en medios

pigmentados de otro modo de manera adicional, puede distinguirse sólo con gran dificultad de la forma externa de los otros pigmentos que se presentan en mayor cantidad, de manera que como criterio esencial de diferenciación sólo pueden ser útiles nuevamente los símbolos sobre la superficie de las láminas o eventualmente la reacción fluorescente de las láminas.

5 Los marcadores descritos anteriormente en los documentos del estado del arte sirven como criterios generales para su identificación, esencialmente en cuanto a la forma externa de las partículas y/o al modelo que se encuentra sobre la superficie. Si las partículas poseen adicionalmente propiedades luminiscentes, a través del uso de los materiales éstas afectan respectivamente a toda la superficie de la partícula. En estos casos, la presencia o la ausencia de la luminiscencia sirve como característica de identificación. Las características de diferenciación de este tipo consisten
10 en características ocultas que pertenecen al nivel de identificación 2. Los marcadores del nivel de identificación 3 que, junto con las características ocultas contienen también características periciales, no han sido descritos en los documentos mencionados.

15 Por la solicitud WO 93/08237 se conocen pigmentos en forma de láminas con un brillo elevado, una elevada capacidad de cobertura o una elevada transparencia con una matriz en forma de lámina, transparente e inorgánica, que puede contener una parte adicional que consiste en un colorante soluble o insoluble y que, para lograr el brillo, al menos sobre un lado, se encuentra cubierta por una o varias capas reflectantes delgadas, transparentes o semi transparentes de óxidos de metal, o de metales.

20 En la solicitud EP 1 028 146 se describe un pigmento de interferencia de color que se compone de una capa en forma de lámina como sustrato y de un revestimiento de al menos una capa de óxido de metal y eventualmente de una capa adicional, donde al menos dos capas contienen colorante o se encuentran compuestas por colorante.

25 Es objeto de la presente invención indicar la utilización de pigmentos de seguridad que pueden emplearse para la pigmentación y la identificación/ verificación de autenticidad simultáneas de productos pertenecientes a las clases más diversas y que contienen características de seguridad ocultas y/o periciales, donde las características de seguridad en los pigmentos de seguridad pueden combinarse unas con otras de manera optativa sin una gran inversión tecnológica, los pigmentos de seguridad permiten una codificación del producto y pueden detectarse en diferentes graduaciones en cuanto a distintos niveles de identificación.

Un objeto adicional de la presente invención reside en el hecho de proporcionar un método para detectar el pigmento de seguridad acorde a la invención en un medio o producto pigmentado con el mismo.

30 El objeto de la presente invención se alcanzará a través de la utilización de un pigmento de seguridad con una característica de seguridad oculta de manera intrínseca y/o pericial, compuesta por una matriz transparente inorgánica y al menos un material particulado que se encuentra incorporado en la matriz, el cual es distinto de la matriz y, bajo el efecto de radiación electromagnética, absorbe, refleja y/o emite luz de manera selectiva o no selectiva, como marcador según la reivindicación 1.

35 El pigmento de seguridad mencionado se utiliza para pigmentar pinturas, lacas, pinturas en polvo, tintas de impresión, composiciones de revestimientos, plásticos, adhesivos, pastas para la fabricación de papel, materiales de construcción, composiciones de caucho y explosivos.

40 De manera adicional, el objeto de la presente invención se alcanzará a través de un método para detectar el pigmento de seguridad mencionado según la reivindicación 25, donde un medio que contiene el pigmento de seguridad o un producto que contiene un medio de este tipo es expuesto a radiación electromagnética y es observado de forma ampliada, de manera que alcanza el tamaño suficiente como para, en un primer paso, poder reconocer la forma externa y el tamaño del pigmento de seguridad y, en un segundo paso, reconocer la forma, tamaño, cantidad y/o color del material particulado que se encuentra incorporado en la matriz.

45 El pigmento de seguridad mencionado se compone de una matriz transparente inorgánica y al menos un material particulado que se encuentra incorporado en la matriz, el cual es distinto de la matriz y, bajo el efecto de radiación electromagnética, absorbe, refleja y/o emite luz visible de manera selectiva o no selectiva,

50 Dentro del sentido de la presente invención, una matriz inorgánica se considera como transparente cuando transmite gran cantidad de luz visible, es decir, al menos un 90 %. Como matriz se hace referencia aquí a una composición de sustancias en donde se encuentran incorporados otros componentes. En principio, como material para la matriz inorgánica transparente pueden utilizarse todos los materiales inorgánicos cuyos precursores sean capaces de alojar materiales particulados durante el proceso de fabricación del pigmento de seguridad y los cuales, en estado sólido, sean transparentes para la luz visible y ampliamente estables en cuanto al aspecto físico y químico.

La matriz transparente puede ser de color o incolora. Preferentemente es incolora.

De manera preferente, la matriz inorgánica transparente se compone de dióxido de silicio, óxido de silicio hidratado, óxido de aluminio, óxido de aluminio hidratado, óxido de magnesio o de una mezcla de dos o más de estos compuestos (matriz con índice de refracción bajo) o de dióxido de titanio y/o de dióxido de titanio hidratado (matriz con índice de refracción elevado).

5 La matriz inorgánica puede estar compuesta también por una mezcla de dióxido de titanio y/o de dióxido de titanio hidratado con uno o varios de los materiales mencionados en el párrafo precedente. En esos casos, la clasificación relativa a si se trata de una matriz con un índice de refracción elevado o bajo depende de la relación porcentual de los respectivos materiales. Sin embargo, una mezcla de este tipo no representa una forma de ejecución especialmente preferente de la presente invención.

10 Como material particulado que se encuentra incorporado en la matriz se consideran apropiados todos los materiales particulados que bajo la influencia de radiación electromagnética de al menos una longitud de onda o de un rango de longitud de onda absorben, reflejan y/o emiten de manera selectiva o no selectiva.

Esto significa que el material particulado, bajo la influencia de la radiación de al menos una subárea del espectro(solar) electromagnético, presenta al menos un color visible.

15 Por ejemplo, en el caso de la irradiación del rango visible de longitud de onda de la luz solar ($\lambda = 380 - 780 \text{ nm}$) sobre el material particulado puede tratarse de un color visible reflejado que proviene de una absorción selectiva del material particulado, por ejemplo un color de reflexión rojo, azul o verde en el caso de una absorción complementaria correspondiente. Por el contrario, el material particulado que no absorbe la radiación visible de forma selectiva, presenta por lo general un color visible esencialmente blanco o negro.

20 Como otros materiales particulados se consideran también materiales que, bajo la influencia de radiación electromagnética, presentan un color visible por fuera del rango de longitud de onda de la luz, es decir, aquellos materiales que, bajo esas condiciones, por ejemplo al irradiarse luz infrarroja (IR)- ($\lambda > 780 \text{ nm}$) y/o ultravioleta (UV) ($\lambda < 380$), son excitados para emitir luz visible. Los materiales de este tipo se denominan también convertidores ascendentes IR o convertidores descendentes UV. Bajo las condiciones mencionadas, éstos emiten luz fluorescente dentro del rango visible de la longitud de onda.

25 A su vez, esta luz visible puede ser blanca (excitación para emitir mediante un espectro de longitud de onda amplio) o de color (excitación para emitir mediante un rango de longitud de onda relativamente limitado).

30 El pigmento de seguridad utilizado presenta esencialmente la forma de una lámina. Esto significa que se trata de una formación plana que, sobre su lado superior e inferior, presenta dos superficies que se encuentran situadas de forma paralela y próxima una con respecto a otra, cuya extensión, en longitud y anchura, representa la extensión de mayor tamaño del pigmento. Por el contrario, la distancia entre las superficies mencionadas, la cual representa el grosor de la lámina, presenta una extensión más reducida.

35 La extensión en longitud y anchura del pigmento de seguridad se ubica entre $1 \mu\text{m}$ y $250 \mu\text{m}$, preferentemente entre $2 \mu\text{m}$ y $100 \mu\text{m}$, y de forma especialmente preferente, entre $5 \mu\text{m}$ y $60 \mu\text{m}$. El grosor es de $0,1 \mu\text{m}$ a $12 \mu\text{m}$, preferentemente de $0,1$ y menor que $10 \mu\text{m}$, de manera especialmente preferente de $0,1 \mu\text{m}$ a $5 \mu\text{m}$ y de forma muy especialmente preferente de $0,2 - 2 \mu\text{m}$.

La relación de aspecto de las láminas, es decir, la relación de la extensión mayor en longitud, así como en anchura con respecto al grosor, asciende por lo menos a 2:1, sin embargo de manera preferente a 10:1 y de forma completamente preferente es mayor que 20:1.

40 En una vista superior de la superficie de mayor tamaño del pigmento en forma de lámina, éste puede presentar tanto una forma regular como una forma irregular.

Dentro del sentido de la invención, esto significa que el pigmento en forma de lámina puede presentar una forma predeterminada que, a modo de ejemplo, puede ser la forma de un polígono regular o irregular, de un círculo o de una elipse.

45 Sin embargo, se considera preferente que la forma de la superficie mayor del pigmento sea irregular en la vista superior. En este caso, la forma externa no se encuentra definida y puede presentar tanto bordes con punta y angulosos, como también circulares o redondeados, a modo de una combinación de ambas formas. De este modo, la forma externa del pigmento de seguridad no puede diferenciarse de la forma externa de otros pigmentos de efecto aplicados de forma regular para la pigmentación de lacas, tintas de impresión, masas de polímeros y similares.

50 Estos últimos, por lo general, presentan igualmente formas irregulares.

En el pigmento de seguridad que se utiliza según la presente invención, la matriz presenta un índice de refracción n_1 y el material particulado un índice de refracción n_2 , donde n_1 es distinto de n_2 y la diferencia Δn entre n_1 y n_2 asciende como mínimo a 0,2.

5 Si la matriz es poco refractiva presenta un índice de refracción $n_1 < 1,8$ y se compone de dióxido de silicio, óxido de silicio hidratado, óxido de aluminio, óxido de aluminio hidratado, óxido de magnesio o de una mezcla de dos o más de estos compuestos.

Para obtener una matriz altamente refractiva que presente un índice de refracción $n_1 \geq 1,8$ como material de la matriz se utiliza preferentemente dióxido de titanio y/o de dióxido de titanio hidratado.

10 El grosor de la matriz solidificada se ubica en 0,05 μm hasta menos de 10 μm , preferentemente en 0,1 μm a 5 μm y de forma especialmente preferente en 0,2 - 2 μm .

En una forma de ejecución especialmente preferente de la presente invención la matriz se compone de óxido de silicio y/o de dióxido de silicio hidratado.

El material particulado que se encuentra incorporado en la matriz consiste en un material esférico o de forma tridimensional regular o irregular y presenta un tamaño de las partículas de 0,01 a 12 μm .

15 Cabe mencionar aquí que el tamaño de las partículas del material particulado no debe necesariamente ser más reducido que el grosor de la matriz solidificada en la cual se encuentra incorporado el material particulado. A diferencia de los pigmentos de interferencia, en donde es de suma importancia la conformación de superficies especialmente lisas para lograr el efecto de interferencia deseado, en el caso de los pigmentos de seguridad utilizados conforme a la invención puede producirse una cierta rugosidad de la superficie del pigmento, ocasionada por las partículas incorporadas que sobresalen a través de la superficie de la matriz. La producción de efectos de interferencia en la superficie de los pigmentos de seguridad utilizados conforme a la invención, por el contrario, se considera más bien como indeseable también en el caso de una estructura de varias capas de los pigmentos, considerándose por tanto como no preferente.

20 Como material particulado se utiliza al menos un pigmento inorgánico blanco, negro o de color, un pigmento UV inorgánico, un pigmento IR inorgánico de conversión ascendente, un colorante orgánico encapsulado, un material UV o IR de conversión ascendente encapsulado o mezclas de dos o más de éstos.

30 Como pigmentos blancos, negros o de color pueden utilizarse en principio todos los pigmentos colorantes que puedan ser triturados finamente hasta alcanzar el tamaño deseado de las partículas y que al ser colocados en la matriz conserven su forma y tamaño. Se consideran como preferentes los pigmentos que también al encontrarse finamente reducidos como partículas individuales presentan una intensidad elevada del color. Por ejemplo, puede emplearse dióxido de titanio, sulfato de bario, óxido de cinc, negro de carbón, óxido de hierro (hematita, magnetita), óxido de cromo, azul de Thénard (CoAl_2O_4), verde de Rinmann (ZnCo_2O_4), espinela de cobalto cromo aluminato ($(\text{Co}, \text{Cr})\text{Al}_2\text{O}_4$) o mezclas de dos o más de éstos.

35 Como material particulado para ser incorporado en la matriz se consideran adecuados los materiales que emiten luz visible bajo la excitación de radiación UV. A modo de ejemplo, puede utilizarse óxido de metal enriquecido, sulfuro de metal enriquecido, oxisulfuro de metal de los lantánidos o un óxido mixto con capacidad fluorescente o una mezcla de dos o más de éstos.

40 Los materiales de este tipo son conocidos y se denominan generalmente como pigmentos UV fluorescentes. Por ejemplo, como representantes típicos pueden mencionarse el oxisulfuro ZnS: Cu, Gd- , oxisulfuro Y o los óxidos mixtos, como por ejemplo el aluminato de Ba-Mg.

La utilización de los materiales de este tipo en productos de seguridad se encuentra por lo general muy difundida. Por lo tanto, el experto dispone de una gran cantidad de sustancias que pueden ser utilizadas. Éstas pueden utilizarse de modo ilimitado en cuanto a su composición material, siempre y cuando puedan emplearse con el tamaño de partículas requerido.

45 Los materiales particulados que emiten luz visible bajo la excitación de radiación IR, es decir los así llamados convertidores ascendentes IR, son igualmente apropiados para la utilización en el pigmento de seguridad acorde a la invención. A modo de ejemplo, puede emplearse óxido, halogenuro, calcogenuro, oxihalogenuro, oxisulfuro, fluoroarsenato o fluoroindato de los elementos Li, Na, K, Mg, Ge, Ga, Al, Pb, Cd, Ba, Mn, Nb, Ta, Cs, Y, Nd, Gd, Lu, Rb, Sc, Bi, Zr y W, enriquecido al menos con un ión de un metal de transición, un ión lantánido o un ión actínido, o una mezcla de dos o más de éstos.

Como iones enriquecidos se consideran especialmente apropiados los iones del metal de transición, iones lantánidos y/o iones actínidos Ti^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mo^{3+} , Re^{4+} , Os^{4+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{2+} , U^{4+} y/o U^{3+} .

Como convertidores ascendentes IR se utilizan con frecuencia mezclas de oxihalogenuros u oxisulfuros, o compuestos enriquecidos de forma múltiple.

5 A modo de ejemplo, se emplean mezclas que contienen oxisulfuro de itrio y uno o varios compuestos seleccionados de oxisulfuro de gadolinio, oxisulfuro de iterbio, sulfuro de erbio y oxisulfuro de tulio. Las mezclas de oxiclورو/fluoruro de gadolinio con oxiclورو/fluoruro de iterbio y/o clورو/fluoruro de erbio, o compuestos como $Y_2O_3:Yb,Er$, $Nd:YAG$ y $Li,NaYF_4:Er$ se distribuyen comercialmente como convertidores ascendentes IR. Éstos pueden adquirirse con facilidad a través del comercio y por eso se consideran preferentes para ser utilizados en el pigmento de seguridad acorde a la invención. En principio pueden emplearse todos los materiales convertidores ascendentes IR que pueden obtenerse a través del comercio, siempre y cuando mantengan su forma y tamaño al ser colocados en la matriz y durante el proceso posterior de solidificación, permaneciendo estables mecánica y físicamente.

15 Los materiales UV y los materiales convertidores ascendentes IR mencionados pueden presentarse también en forma encapsulada. La cápsula (envoltura protectora) puede estar compuesta por un material inorgánico o por polímeros orgánicos y por lo general se emplea para proteger el material que se encuentra en el centro o para convertir una sustancia líquida luminiscente en una forma sólida manejable. También los materiales encapsulados de este tipo, con capacidad luminiscente bajo excitación UV o IR dentro del rango de la longitud de onda visible, se encuentran comercialmente disponibles en los tamaños de la partícula mencionados. A modo de ejemplo, son sustancias UV-fluorescentes completamente disueltas las cumarinas, rodaminas, ftaleínas como la fluoresceína, uranina o los derivados de estilbena o pirazol, como el Blankophor, entre otros.

20 En forma encapsulada pueden utilizarse igualmente sustancias colorantes orgánicas disueltas y solubles. De este modo, la cápsula impide una coloración completa del material de la matriz cuando la sustancia orgánica es colocada en la matriz. Como sustancias orgánicas se consideran adecuadas todas las sustancias colorantes conocidas que pueden encapsularse de modo apropiado. Como ejemplos pueden mencionarse aquí un colorante de hidroxiantraquinona soluble en lejía o un colorante azoico ácido.

30 Los materiales particulados arriba mencionados se presentan de modo individual o en forma de una mezcla en el pigmento de seguridad utilizado conforme a la invención. Las mezclas pueden estar compuestas por varios pigmentos de la misma clase, por ejemplo por varios pigmentos negros, blancos o de color, por varios pigmentos UV o convertidores ascendentes IR que se mezclan entre sí o unos con otros, o por pigmentos negros, blancos o de color que son mezclados con uno o con varios materiales particulados luminiscentes diferentes.

Se considera como preferente una forma de ejecución de la presente invención, en donde el material particulado consiste en una mezcla de al menos un material absorbente de modo selectivo o no selectivo y al menos un material emisor.

35 Las formas de ejecución especialmente preferentes de la presente invención presentan partículas de óxido de titanio, dióxido de titanio y óxido de hierro (hematita), pigmento UV (por ejemplo $ZnS : Cu$), pigmento UV y dióxido de titanio y/u óxido de hierro, convertidor ascendente IR (por ejemplo una mezcla de sulfuro de itrio con sulfuro de gadolinio, sulfuro de iterbio y sulfuro de erbio), convertidor ascendente IR y pigmento UV, convertidor ascendente IR y dióxido de titanio y/u óxido de hierro, incorporadas en una matriz de dióxido de silicio.

40 De este modo, al observar el pigmento utilizado conforme a la invención con un microscopio óptico, el material particulado aparece blanco (TiO_2), rojo-marrón-naranja (Fe_2O_3), y blanco radiante o de color en el caso de una excitación a través de radiación UV y/o IR.

45 El material particulado se encuentra presente en la matriz en una proporción de 1 a 80 % en peso, referido al peso total del pigmento de seguridad. De manera preferente, la proporción del material particulado en la matriz es de 1 a 60 % en peso y de forma especialmente preferente de 10 a 50 % en peso, referido al peso total del pigmento de seguridad.

50 Tal como se ha indicado más arriba, los materiales particulados que se incluyen en el pigmento de seguridad utilizado conforme a la invención pueden percibirse como partículas individuales al realizarse una ampliación correspondiente con un microscopio óptico, eventualmente mediante excitación con radiación UV y/o IR, o bajo un microscopio UV. De este modo puede determinarse ópticamente con facilidad la cantidad (precisa o aproximada) de las partículas, así como su color, tamaño o proporción en la matriz. Por lo tanto, la modificación de estos parámetros puede utilizarse con el objetivo de codificar el pigmento de seguridad según fabricante, lote, período de fabricación, circuito de comercialización, etc. El observador sin experiencia, aun cuando puede localizar el pigmento de seguridad en el medio de aplicación y reconocer los materiales particulados incorporados, por ejemplo a través de

su color, pero no está informado sobre una codificación, no puede decodificar el código inherente de forma intrínseca al pigmento de seguridad.

- 5 De este modo, el tamaño de las partículas del material particulado, en combinación con la parte de la partícula que puede observarse bajo la luz visible y/o del color del material particulado que puede observarse bajo irradiación de luz visible, UV y/o IR, representa un código pericial que se encuentra oculto para un observador del pigmento de seguridad inexperto o que se encuentra menos informado.

En otra forma de ejecución de la presente invención, el pigmento de seguridad presenta adicionalmente un revestimiento de una o de varias capas que lo reviste completamente.

De manera preferente, el revestimiento adicional se compone al menos de un material dieléctrico inorgánico.

- 10 Como materiales dieléctricos inorgánicos se consideran apropiados en principio todos los materiales dieléctricos inorgánicos como óxidos de metal, oxihidratos de metal o sus mezclas, óxidos, subóxidos, oxinitruros de metales mixtos o fluoruros de metal.

En particular pueden utilizarse óxidos de metal de color o incoloros, seleccionados de TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SnO_2 , Sb_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO , CuO , NiO o de sus mezclas, o fluoruro de magnesio.

- 15 Los óxidos de metal incoloros se consideran especialmente adecuados, como TiO_2 , SnO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , B_2O_3 y ZnO , así como sus oxi-hidratos.

El material para el revestimiento puede coincidir con el material de la matriz o ser distinto de éste.

- 20 También es posible emplear revestimientos que se encuentren compuestos por varias capas. Del mismo modo, la capa de un revestimiento de varias capas de este tipo que se orienta hacia la matriz puede coincidir con el material de la matriz o ser distinta de éste.

- 25 El revestimiento adicional es de utilidad para modificar la superficie del pigmento de seguridad. Éste puede consistir en una sucesión de capas, conocida generalmente como revestimiento posterior, compuesta por una o varias capas inorgánicas y/u orgánicas con grosores de las capas dentro del rango nanométrico de una cifra, donde dicha sucesión de capas sirve para mejorar las propiedades de la superficie de los pigmentos de seguridad utilizados conforme a la invención en cuanto a su incorporación en medios de aplicación, como por ejemplo en tintas de impresión. Un revestimiento posterior de este tipo se aplica generalmente en el caso de pigmentos diferentes, como por ejemplo pigmentos de interferencia, sin perjudicar su comportamiento óptico. Este hecho es conocido por el experto.

- 30 Sin embargo, una modificación de la superficie del pigmento de seguridad utilizado conforme a la invención puede tener lugar también de manera que el índice de refracción de la matriz, a través del revestimiento adicional, deba modificarse con respecto al medio de aplicación.

En este caso, el revestimiento adicional se compone al menos de un material dieléctrico inorgánico y en una forma de ejecución de la presente invención, al menos en su superficie que se encuentra ubicada de forma opuesta a la matriz, presenta un índice de refracción n_3 que es distinto del índice de refracción n_1 de la matriz.

- 35 En otra forma de ejecución de la invención, el revestimiento se compone al menos de un material dieléctrico inorgánico y, al menos en su superficie que se encuentra ubicada de forma opuesta a la matriz, presenta un índice de refracción n_3 que es distinto del índice de refracción n_2 del material particulado.

- 40 En una forma de ejecución adicional de la invención, el revestimiento se compone al menos de un material dieléctrico inorgánico y, al menos en su superficie que se encuentra ubicada de forma opuesta a la matriz, presenta un índice de refracción n_3 que casi idéntico al índice de refracción n_2 del material particulado.

En otra forma de ejecución de la invención, el revestimiento se compone al menos de un material dieléctrico inorgánico y, al menos en su superficie que se encuentra ubicada de forma opuesta a la matriz, presenta un índice de refracción n_3 que es distinto del índice de refracción n_4 de un medio que rodea el pigmento de seguridad.

Las formas de ejecución antes mencionadas se explican a continuación a través de ejemplos sencillos.

- 45 En primer lugar, sin embargo, debe explicarse el comportamiento óptico de un pigmento de seguridad utilizado conforme a la invención, el cual no presenta un revestimiento adicional o solamente presenta un así llamado

revestimiento posterior. En el caso de un pigmento de seguridad de este tipo, las propiedades ópticas en el medio de aplicación son determinadas por el material de la matriz y por el material del material particulado introducido.

5 Los medios de aplicación habituales para los pigmentos, como composiciones para revestimientos, pinturas, lacas, tintas de impresión o composiciones plásticas para moldeo, presentan generalmente índices de refracción relativamente bajos de aproximadamente 1,5 a 1,65. El hecho de que los pigmentos que se encuentran incorporados en un medio de aplicación de este tipo puedan ser visibles dentro del medio, junto con los colores del medio de aplicación y del pigmento, depende de la diferencia del índice de refracción de ambos materiales. Si el medio de aplicación y el pigmento son incoloros y transparentes, la visibilidad del pigmento dependerá solamente de la diferencia del índice de refracción de ambos materiales.

10 Por tanto, un pigmento con una matriz de SiO_2 , que por lo general presenta un índice de refracción de aproximadamente 1,45 a 1,5; no es visible como tal con su forma externa en un medio de aplicación que presenta un índice de refracción de 1,5 a 1,65.

15 Por el contrario, si un pigmento de este tipo contiene un material particulado con partículas finas, como en el caso de la presente invención, esas partículas pueden detectarse al realizarse una ampliación correspondiente en el microscopio óptico cuando poseen una diferencia del índice de refracción con respecto a la matriz. Las partículas de este tipo pueden hacerse visibles también por luz transmitida a través de los efectos de dispersión producidos. Esta visibilidad depende de la eventual coloración del material particulado, así como de su actividad UV/IR.

20 Si la concentración del material particulado es lo suficientemente elevada y el tamaño de sus partículas lo suficientemente reducido, a partir de la forma de la acumulación del material particulado en el medio de aplicación puede deducirse también la forma del pigmento de seguridad, aunque sus contornos externos no sean visibles de forma directa.

25 Por el contrario, si la matriz se compone de un material con índice de refracción elevado, como TiO_2 o hidrato de óxido de titanio, los cuales presentan un índice de refracción de aproximadamente 2,4; el pigmento de seguridad incorporado será visible en su contorno en el medio de aplicación, puesto que en este caso la diferencia del índice de refracción es suficiente.

Si un pigmento de seguridad que presenta una matriz de SiO_2 ($n_1 = 1,45$) es provista de un revestimiento TiO_2 ($n_3 = 2,4$) con un microscopio óptico pueden entonces reconocerse los contornos de un pigmento de este tipo en un medio de aplicación que presenta el índice de refracción $n_4 = 1,5$.

30 Las partículas incorporadas que pueden ser de color y/o IR/UV activas pueden hacerse visibles después de aumentar la ampliación del microscopio óptico y/o utilizando una fuente de luz IR/UV.

Siempre que exista una diferencia en el índice de refracción del material particulado n_2 y el índice de refracción n_3 del revestimiento, incluso un material IR/UV, que de lo contrario es incoloro, puede ser visible en el microscopio óptico al realizar una ampliación a un tamaño correspondiente.

35 Por el contrario, si el índice de refracción n_2 de un material particulado IR/UV es casi idéntico al índice de refracción del revestimiento adicional, en el medio de aplicación, utilizando un microscopio óptico, respectivamente sólo se puede reconocer la forma externa del pigmento de seguridad acorde a la invención. Por el contrario, las partículas IR/UV activas incorporadas son visibles inmediatamente después de producirse la excitación correspondiente y, según la concentración en el pigmento de seguridad, se presentan acumuladas en un espacio mínimo, donde estas acumulaciones no se alcanzan en los productos de seguridad usuales que por ejemplo contienen materiales particulados de ese tipo en el medio de aplicación en una distribución estadística. En ello reside una gran ventaja de la presente invención, ya que con una cantidad reducida de sustancias luminiscentes en el producto final puede producirse una comprobación clara, por ejemplo de materiales luminiscentes IR y UV activos, permitiendo asimismo una codificación.

45 Es evidente que el material para el revestimiento adicional, según las circunstancias, se adecua al material de la matriz y al material particulado en cuanto al índice de refracción, de manera que se produzcan los efectos deseados.

50 Como material con un índice de refracción elevado para una matriz de SiO_2 se consideran por ejemplo SnO_2 , TiO_2 o Al_2O_3 , eventualmente también en forma de una mezcla o en capas sucesivas. De forma inversa, una matriz de TiO_2 puede ser modificada en alto grado en cuanto a su índice de refracción, por ejemplo a través de un revestimiento de SiO_2 , SnO_2 o Al_2O_3 , de manera que el índice de refracción del revestimiento sea menor que el índice de refracción de la matriz.

Los pigmentos de seguridad utilizados conforme a la invención se producen al colocar una mezcla de uno o de varios de los materiales particulados antes descritos con un precursor líquido o capaz de fluir, el cual es necesario

para conformar la matriz, sobre un portador plano, de manera que se conforma una película regular, donde esta película se solidifica mediante secado, se separa del portador y se tritura, de modo que los pigmentos se producen a partir de una matriz sólida con material particulado incorporado.

5 En caso necesario, estos pigmentos pueden ser expuestos a otras etapas de secado y de trituración, y/o a etapas de recocido.

10 Los procedimientos de este tipo son conocidos y generalmente se realizan en una instalación de bandas. Para conformar una matriz sólida puede ser necesario tratar la película solidificada del precursor con aguas, ácidos y/o lejía para obtener una matriz estable. Por lo general, no es relevante en qué orden se agregan al precursor los materiales particulados. Del mismo modo, la mezcla del precursor y los materiales particulados puede efectuarse directamente sobre el portador plano.

Como sustancias iniciales (precursores) para la producción del pigmento de seguridad acorde a la invención se consideran adecuados en especial el silicato sódico y el silicato de potasio, los compuestos de titanio hidrolizables como el tetracloruro de titanio, así como compuestos hidrolizables de aluminio y magnesio. En las solicitudes EP 608 388 y DE 19 618 564 se describen procedimientos correspondientes.

15 Si los pigmentos de seguridad utilizados conforme a la invención se encuentran provistos de un revestimiento adicional, entonces ese revestimiento puede realizarse de forma similar al procedimiento para revestir pigmentos de interferencia, los cuales se conocen de forma suficiente. En ese caso se consideran como preferentes los métodos de revestimiento químicos en húmedo con compuestos metálicos hidrolizables orgánicos o inorgánicos como sustancias iniciales, puesto que éstos producen un revestimiento regular de los pigmentos, donde se justifica la inversión realizada para ello. Se consideran especialmente preferentes los procedimientos en los que se utilizan exclusivamente materiales iniciales inorgánicos.

20 En los pigmentos de seguridad utilizados conforme a la invención, a diferencia de la aplicación de pigmentos de interferencia con capas dieléctricas, no es relevante que se produzca una superficie perfectamente lisa de los pigmentos, un grosor regular de las capas del revestimiento u observar grosores de las capas del revestimiento muy limitados. Más bien, basta con el hecho de que el pigmento de seguridad sea rodeado por completo por el revestimiento, donde éste, en su superficie que se encuentra orientada hacia el medio de aplicación, de manera preferente, presente un índice de refracción distinto del índice de refracción de la matriz. A modo de ejemplo, métodos de revestimiento químicos en húmedo para pigmentos en forma de láminas se conocen por los documentos DE 14 67 468, DE 19 59 998, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 355, DE 32 11 602 y DE 32 35 017.

En el caso de que deba aplicarse un dióxido de titanio con un índice de refracción particularmente elevado (rutilo), se recomienda aplicar primero una capa fina de óxido de estaño.

35 Después de aplicar el revestimiento adicional es ventajoso recocer los pigmentos obtenidos a temperaturas de entre 100 °C y 1000 °C, preferentemente de entre 100 °C y 300 °C en el caso de pigmentos que contienen materiales particulados IR/UV activos.

El pigmento de seguridad utilizado conforme a la invención, de acuerdo con la presente invención, se utiliza para pigmentar pinturas, lacas, pinturas en polvo, tintas de impresión, composiciones de revestimientos, plásticos, adhesivos, pastas para la fabricación de papel, materiales de construcción, composiciones de caucho y explosivos.

De este modo, el pigmento de seguridad se emplea como marcador.

40 Del modo anteriormente descrito, los marcadores se presentan sólo en concentraciones muy reducidas en los materiales que se pigmentan con los mismos, de manera que éstos aun puedan ser detectados y analizados

Por lo general, los medios de aplicación usuales se pigmentan sin dificultad con pigmentos diferentes para producir una coloración.

45 Para la presente invención es importante que el pigmento de seguridad, cuando se utiliza mezclado con pigmentos de color y/o de efecto, no dañe, modifique o determine esencialmente la impresión de color generada por éstos.

50 De acuerdo con la invención, el pigmento de seguridad se añade a la pintura, laca, pintura en polvo, tinta de impresión, composición de revestimientos, plástico, adhesivo, pasta para la fabricación de papel, materiales de construcción, composiciones de caucho o a los explosivos en una cantidad de 0,0001 a 20 % en peso, referido al peso total del respectivo material. De este modo, la proporción del pigmento de seguridad depende naturalmente del tipo de medio de aplicación. Mientras que en el caso de materiales de construcción, como por ejemplo cemento,

adhesivos y composiciones de caucho son suficientes cantidades más reducidas, las composiciones para revestimiento y las tintas de impresión contienen generalmente cantidades mayores.

5 La pintura, laca, pintura en polvo, tinta de impresión, composición de revestimientos, plástico, adhesivo, pasta para la fabricación de papel o la composición de caucho, de acuerdo con la invención, se utilizan para fabricar documentos de seguridad o productos de seguridad, como billetes, cheques, tarjetas bancarias o de crédito, tarjetas de cheques, títulos, documentos como documentos de identidad, certificados, certificados de examen, bonos y sellos postales, tarjetas de identificación, tickets de tren o de avión, entradas, tarjetas de teléfono, etiquetas, sellos de inspección, así como materiales de empaque. Esta enumeración se trata solamente de un ejemplo y no debe considerarse como definitiva.

10 En particular en el caso de una utilización en documentos de seguridad y en productos de seguridad que ya se encuentran provistos de características de seguridad en forma de revestimientos, impresiones, bandas de seguridad y similares que contienen pigmentos, donde dichas características se encuentran asociadas al efecto óptico de los pigmentos, la adición del pigmento utilizado según la invención como marcador puede confirmar la autenticidad del pigmento utilizado para producir la coloración. El pigmento de seguridad utilizado conforme a la invención, en sus
15 diversas formas de ejecución, puede diferenciarse claramente de los pigmentos de interferencia y de los pigmentos de efecto metálico usuales y, ya a través de su presencia, puede proporcionar una prueba de autenticidad para los productos mencionados. Al mismo tiempo puede realizarse una codificación, de manera que pueden estar presentes de manera intrínseca posibles características de seguridad periciales.

20 Es objeto de la presente invención también un método para detectar un pigmento de seguridad según la reivindicación 25, donde un medio que contiene el pigmento de seguridad o un producto que contiene un medio de este tipo es expuesto a radiación electromagnética y es observado de forma ampliada, de manera que alcanza el tamaño suficiente como para, en un primer paso, poder reconocer la forma externa y el tamaño del pigmento de seguridad y, en un segundo paso, reconocer la forma, tamaño, cantidad y/o color del material particulado que se encuentra incorporado en la matriz.

25 La radiación electromagnética consiste en una luz visible, en radiación dentro del rango de longitud de onda UV y/o radiación dentro del rango de longitud de onda IR.

30 Del modo descrito anteriormente, la forma externa y el tamaño del pigmento de seguridad pueden determinarse de forma directa o indirecta. En el caso de que el índice de refracción de la matriz y el índice de refracción del medio de aplicación sean claramente diferentes, la forma externa y el tamaño del pigmento de seguridad pueden determinarse de manera directa.

35 En el caso de que el índice de refracción de la matriz y el índice de refracción del medio de aplicación sean aproximadamente iguales, la forma externa y el tamaño del pigmento de seguridad pueden determinarse de modo indirecto a través de la cantidad, distribución y/o color del material particulado que se encuentra incorporado en la matriz, siempre que el índice de refracción del material particulado sea distinto del índice de refracción de la matriz y del índice de refracción del medio de aplicación.

La forma, tamaño, cantidad y/o color del material particulado se determinan al realizarse una exposición a la luz visible, una exposición a radiación dentro del rango de longitud de onda UV y/o dentro del rango de longitud de onda IR, donde al menos dos de estos rangos de radiación electromagnética actúan sucesivamente sobre el medio o el producto.

40 Si el material particulado consiste por ejemplo en un pigmento blanco, negro o de color, o en un colorante encapsulado, el producto que presenta el pigmento de seguridad es observado primero con un dispositivo amplificador, como por ejemplo con un microscopio usual en el comercio, bajo iluminación natural o artificial (microscopio óptico), realizando una ampliación suficiente como para poder detectar partículas dentro del orden de magnitudes del pigmento de seguridad. En función de la diferencia del índice de refracción de la matriz o eventualmente del
45 revestimiento del pigmento de seguridad con respecto al medio de aplicación, puede reconocerse o no la forma externa del pigmento de seguridad.

50 En el caso de que pueda reconocerse, suponiendo que se trata de una forma irregular del pigmento, no se diferenciará de la forma de los pigmentos circundantes que se utilizan para otorgar el color. En una segunda fase, al realizar una nueva observación bajo luz visible, pero con una ampliación mayor, se harán visibles las partículas individuales del material particulado. Éstas se presentan en una acumulación más vistosa y pueden presentar diferencias de color y tamaño entre unas y otras, las cuales además corresponden a un código que sólo puede ser deducido por un observador experto.

Las acumulaciones de partículas pueden diferenciarse muy poco de los pigmentos circundantes. En caso de que deban estar presentes en el producto pigmentado debido a instrucciones de seguridad, pueden ser identificadas con

facilidad por el observador (sólo por un observador informado) al adecuar las condiciones conocidas, comprobándose la autenticidad del producto (o de la tinta de impresión). Si el material particulado, en cuanto al tipo de su composición, corresponde a un código, se requieren nuevamente otras indicaciones para la identificación por parte del observador. Éstas representan una medida de seguridad especial (código pericial).

- 5 Si el material particulado consiste en un material IR/UV activo, entonces la primera etapa del procedimiento de detección se desarrolla en el modo antes descrito.

En el caso de una ampliación de mayor tamaño, en determinadas condiciones, los materiales IR/UV activos incorporados se pueden visualizar también en un microscopio óptico, igualmente del modo antes descrito.

- 10 Si en el caso de una ampliación de mayor tamaño se inicia una excitación del pigmento dentro del rango IR o UV, pueden hacerse visibles en la matriz las respectivas partículas individuales que emiten una luz luminiscente bajo la luz visible. En el caso de que una excitación de este tipo se hubiera producido ya en caso de una ampliación menor, sólo la radiación generada bajo la excitación IR o UV podría ser percibida como tal con una cierta intensidad, es decir, como pigmento fluorescente, pero no así las partículas individuales. Es evidente que los materiales luminiscentes también pueden variar en cuanto a tamaño, cantidad y color, debido a lo cual puede generarse un código pericial.

Se sobrentiende que en la matriz pueden combinarse unas con otras tanto partículas de colorantes como también partículas luminiscentes activas UV y/o IR activas, tanto entre sí como unas con otras.

- 20 Si dichas partículas se combinan entre sí, entonces la matriz contiene dos o más materiales particulados diferentes unos de otros, cuyo color respectivamente sólo es visible al realizarse una exposición a la luz visible o a la radiación dentro del rango de longitud de onda UV o a la radiación dentro del rango de longitud de onda IR.

Por el contrario, si éstas se combinan unas con otras, tiene lugar una exposición sucesiva con radiación en diferentes rangos de longitud de onda, del modo antes representado.

- 25 Junto con las respectivas medidas individuales que ya han sido descritas, también de la totalidad de los colores de los distintos materiales particulados, la cual se hace visible al realizarse una exposición a la luz visible, a la radiación dentro del rango de longitud de onda UV o a la radiación dentro del rango de longitud de onda IR, resulta un código pericial.

De forma adicional, para conformar un código pericial puede recurrirse también a la forma, al tamaño, cantidad y/o distribución de las partículas del material particulado en la matriz que se visualizan bajo la influencia de la respectiva radiación electromagnética.

- 30 Si bien ya se ha sido indicado anteriormente, se menciona una vez más que el medio que contiene el pigmento de seguridad puede consistir en una pintura, laca, pintura en polvo, tinta de impresión, composición de revestimientos, plástico, adhesivo, pasta para la fabricación de papel, materiales de construcción, composiciones de caucho o materiales explosivos.

- 35 Como productos que comprenden el medio que contiene el pigmento de seguridad se consideran casi todas las clases de documentos de seguridad y productos de seguridad, de los cuales más arriba se describió en detalle una selección.

- 40 Los pigmentos de seguridad utilizados conforme a la invención pueden utilizarse para identificar y comprobar la autenticidad de productos de los más diversos tipos. Pueden utilizarse tanto en un medio que contenga adicionalmente otros pigmentos que se emplean para producir color, como también pueden agregarse a modo de pigmentos individuales en medios que de lo contrario no poseen ninguna pigmentación. A modo de ejemplo pueden mencionarse las posibilidades antes indicadas, a saber, pinturas y tintas de impresión o, como segunda posibilidad, compuestos incoloros para revestimientos, adhesivos, materiales para construcción, pastas para la fabricación de papel y similares.

- 45 Los pigmentos de seguridad utilizados conforme a la invención contienen características de seguridad ocultas de manera intrínseca que se constituyen gracias a las propiedades colorantes y/o luminiscentes del material particulado que se encuentra incorporado en la matriz. Dichas características pueden identificarse de diferentes modos bajo diferentes condiciones, es decir, en diferentes niveles. Según el grado de información del observador, los pigmentos de seguridad utilizados conforme a la invención pertenecen por tanto a diferentes grados de seguridad (niveles de identificación). Adicionalmente, los

- 50 Materiales particulados incorporados en la matriz, a través de una combinación prevista de determinadas mezclas en materiales particulados, pueden contener además un código pericial que el observador no informado tampoco

5 puede deducir aun cuando pueda identificar ópticamente las partículas individuales. Para ello es necesario dar al observador instrucciones especiales. Puesto que en base a los materiales particulados resultan muchas posibilidades de combinación diferentes, sin que para ello deba modificarse considerablemente el proceso de producción de los pigmentos de seguridad, los pigmentos de seguridad utilizados conforme a la invención pueden producirse de forma conveniente en cuanto a los costes y, según el deseo del usuario, producirse en una gran variedad. Asimismo, particularmente en el caso de utilizar partículas luminiscentes, cabe destacar que con una concentración total reducida de sustancias luminiscentes en un medio de aplicación puede lograrse una elevada tasa de identificación entre medios de aplicación/productos de seguridad auténticos y no auténticos, ya que en los pigmentos de seguridad utilizados conforme a la invención se presenta una elevada concentración puntual de partículas luminiscentes que puede identificarse con claridad. Debido a ello, los pigmentos de seguridad se emplean como marcadores, si bien a causa de sus propiedades intrínsecas de color y/o de luminiscencia podrían en principio ser adecuados también para la sola pigmentación de los medios de aplicación del modo anteriormente descrito. De acuerdo con ello, los pigmentos de seguridad utilizados conforme a la invención representan un medio valioso para la protección de productos, mediante el cual, de forma favorable en cuanto a los costes, puede alcanzarse un nivel de seguridad muy elevado de los respectivos productos.

A continuación, la presente invención se explica mediante ejemplos que la describen en detalle, pero que no deben considerarse como restrictivos.

Ejemplo 1:

Matriz de SiO₂ con partículas luminiscentes UV incorporadas

20 Una solución de silicato de sodio usual en el comercio se diluye con agua desalinizada en una proporción de 1:2,5. Se agrega un aditivo (1 % en peso de Disperse AYT W-22, de la empresa Poro Additive GmbH) a la dispersión superior. La mezcla es homogeneizada y mezclada a continuación mediante agitación con 30 % en peso, referido a la parte sólida (SiO₂) de la solución de silicato, de ZnS:Cu. El tamaño promedio de las partículas, de las partículas de ZnS:Cu, asciende aproximadamente a 2 µm. La dispersión es mezclada con intensidad durante un período de 1 hora (agitador de hélice, Ultra-Turrax). A continuación, según el procedimiento descrito en la solicitud DE 4134600, la dispersión es colocada sobre una cinta PET de funcionamiento continuo, es secada y separada de la cinta, donde se producen pigmentos en forma de láminas. Éstos se suspenden en agua y se tratan con un ácido mineral (por ejemplo con HCl). Los pigmentos obtenidos son sometidos a un proceso de triturado (tamaño de las partículas 2 - 60 µm) y son secados durante 12 horas a una temperatura de 150 °C.

30 Ejemplo 2:

Matriz de SiO₂ con partículas luminiscentes UV incorporadas y revestimiento altamente refractivo (TiO₂)

35 Se produce un pigmento de seguridad acorde a la invención según el ejemplo 1. Éste es diluido con agua desalinizada a una concentración de sólidos de 50 g/l y a continuación es suspendido. La suspensión se calienta a 75 °C y seguidamente se añade a una solución de 2, 25 % en peso de SnCl₄. Durante la adición, el valor pH se mantiene constante con una solución al 32 % en peso de NaOH. Después de la precipitación de SnO₂ se agregan 100 ml de una solución de TiCl₄ (400 g TiCl₄/l agua). La suspensión se agita durante otros 15 minutos. A continuación se separan los pigmentos obtenidos, se lavan con agua desalinizada y se secan durante 12 horas a 150 °C.

Ejemplo 3:

40 Matriz de SiO₂ con partículas luminiscentes UV incorporadas y revestimiento altamente refractivo (Al₂O₃)

45 Se produce un pigmento de seguridad según el ejemplo 1. Éste se diluye con agua desalinizada a una concentración de sólidos de 50 g/l y seguidamente se agrega una solución al 10 % en peso de AlCl₃. Durante la adición, el valor pH se mantiene constante en 7.0 con una solución al 32 % en peso de NaOH. La suspensión se agita durante otros 15 minutos. A continuación se separan los pigmentos obtenidos, se lavan con agua desalinizada y se secan durante 12 horas a 150 °C.

Ejemplo de aplicación A:

Producción de una tinta de impresión para huecograbado, conteniendo disolvente

50 15 g de un pigmento de efecto de flop de color (cambio de color azul-violeta), 0,15 g de un pigmento de seguridad conforme al ejemplo 1 y 75 g de una mezcla de nitrocelulosa/alcohol se agitan de forma conjunta aplicando fuerzas de cizallamiento elevadas. A continuación, la suspensión se regula a viscosidad bajo presión (recipientes DIN según DIN 53211, 14 - 25 segundos). La tinta de impresión obtenida se imprime con una trama adecuada (por ejemplo 60

líneas/cm, grabando de modo electrónico) utilizando una máquina para imprimir apropiada (por ejemplo Moser-Rototest).

5 El grosor de la capa (seco), de la capa aplicada, asciende a 4 - 8 μm . Al ser observada a la luz del día, la superficie de impresión obtenida muestra un cambio de color desde el azul (ángulo inclinado) hacia el violeta (ángulo llano). Al observar bajo un microscopio UV puede detectarse una gran acumulación de partículas luminiscentes en pocos lugares de la impresión.

10 Otros ejemplos de aplicaciones vinculadas a la impresión de los pigmentos de seguridad acordes a la invención son la impresión de relieve, flexografía, impresión por transferencia directa, impresión por transferencia indirecta, tampografía, calcografía o impresión serigráfica. En todas las aplicaciones vinculadas a la impresión, la concentración de los pigmentos de seguridad acordes a la invención es de 0,05 - 35 % en peso, referido a la proporción de pigmento de la tinta de impresión.

Ejemplo de aplicación B:

Producción de un papel con pigmentos de seguridad

15 Un pigmento de seguridad según el ejemplo 1, en una concentración de 0,5 - 1 % en peso, se agrega a la pasta de papel ya antes del moldeo y se distribuye de forma homogénea mediante agitación.

El resto de los procesos para la fabricación del papel, como el moldeo, prensado, secado, etc. se desarrollan del modo habitual.

20 Bajo el microscopio óptico, los pigmentos de seguridad no pueden ser detectados debido a la poca diferencia de los índices de refracción. Bajo el microscopio UV (excitación a 340 - 380 nm) los pigmentos luminiscentes pueden identificarse sin dificultades.

Ejemplo de aplicación C:

Producción de un material de construcción con pigmentos de seguridad

25 Un pigmento de seguridad según el ejemplo 1, en una concentración de 0,5 - 1 % en peso, se agrega a la pasta acuosa de escayola realizando una mezcla. Seguidamente, el procesamiento y el secado de la escayola se efectúan del modo habitual.

Bajo el microscopio óptico, los pigmentos de seguridad no pueden ser detectados debido a la poca diferencia de los índices de refracción. Bajo el microscopio UV (excitación a 340 - 380 nm) los pigmentos luminiscentes pueden identificarse sin dificultades.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de un pigmento de seguridad con una característica de seguridad oculta de manera intrínseca y/o pericial, compuesta por una matriz transparente inorgánica y al menos un material particulado que se encuentra incorporado en la matriz, el cual es distinto de la matriz y, bajo el efecto de radiación electromagnética, absorbe, refleja y/o emite luz visible de manera selectiva o no selectiva, donde la matriz presenta un grosor de 0,05 hasta menos de 10 μm , el material particulado consiste en un material esférico o de forma tridimensional regular o irregular y presenta un tamaño de las partículas de 0,01 a 12 mm, como marcador para la pigmentación de pinturas, lacas, pinturas en polvo, tintas de impresión, composiciones de revestimientos, plásticos, adhesivos, pastas para la fabricación de papel, materiales de construcción, composiciones de caucho y explosivos.
- 10 2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada porque el pigmento de seguridad presenta esencialmente la forma de una lámina.
3. Utilización según la reivindicación 2, caracterizada porque la lámina, en una vista superior, presenta una forma irregular en su superficie de mayor tamaño.
- 15 4. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el pigmento de seguridad presenta una dimensión en longitud y anchura de 1 a 250 μm , así como un grosor de 0,05 a 12 μm .
5. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la matriz presenta un índice de refracción n_1 y el material particulado un índice de refracción n_2 , donde n_1 es distinto de n_2 y la diferencia Δn entre n_1 y n_2 asciende por lo menos a 0,2.
- 20 6. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la matriz presenta un índice de refracción $n_1 < 1,8$ y se encuentra compuesta por dióxido de silicio, óxido de silicio hidratado, óxido de aluminio, óxido de aluminio hidratado, óxido de magnesio o por una mezcla de dos o más de estos compuestos.
7. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la matriz presenta un índice de refracción $n_1 \geq 1,8$ y se encuentra compuesta por dióxido de titanio y/o por dióxido de titanio hidratado.
- 25 8. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el material particulado es al menos un pigmento inorgánico blanco, negro o de color, un pigmento UV inorgánico, un pigmento inorgánico IR de conversión ascendente, un colorante orgánico encapsulado, un material UV o IR de conversión ascendente encapsulado o mezclas de dos o más de éstos.
- 30 9. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el material particulado consiste en dióxido de titanio, sulfato de bario, óxido de cinc, negro de carbón, óxido de hierro (hematita, magnetita), óxido de cromo, azul de Thénard (CoAl_2O_4), verde de Rinmann (ZnCo_2O_4), espinela de cobalto cromo aluminato ($(\text{Co}, \text{Cr})\text{Al}_2\text{O}_4$) o en mezclas de dos o más de éstos.
- 35 10. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el material particulado consiste en óxido de metal enriquecido, sulfuro de metal enriquecido, oxisulfuro de metal de los lantánidos o en un óxido mixto con capacidad fluorescente o en una mezcla de dos o más de éstos, y el material particulado emite una luz visible bajo la excitación de radiación UV.
- 40 11. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el material particulado consiste en un óxido, halogenuro, calcogenuro, oxihalogenuro, oxisulfuro, fluoroarsenato o fluoroindato de los elementos Li, Na, K, Mg, Ge, Ga, Al, Pb, Cd, Ba, Mn, Nb, Ta, Cs, Y, Nd, Gd, Lu, Rb, Sc, Bi, Zr y W, enriquecido al menos con un ión de un metal de transición, un ión lantánido o un ión actínido, o en una mezcla de dos o más de éstos, y el material particulado emite una luz visible bajo la excitación de radiación IR.
12. Utilización según la reivindicación 11, caracterizada porque los iones del metal de transición, iones lantánidos y/o iones actínidos consisten en Ti^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mo^{3+} , Re^{4+} , Os^{4+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{2+} , U^{4+} y/o U^{3+} .
13. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque el material particulado es una mezcla de al menos un material selectiva o no selectivamente absorbente y al menos un material emisor.
- 45 14. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque el material particulado se encuentra presente en la matriz en una proporción de 1 a 80 % en peso, referido al peso total del pigmento de seguridad.

15. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada porque el tamaño de las partículas del material particulado, junto con la parte de partículas que puede ser observada bajo la luz visible y/o el color del material particulado que puede ser observado al ser expuesto a la luz visible, UV y/o IR, representa un código pericial.
- 5 16. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada porque el pigmento de seguridad, de modo adicional, presenta un revestimiento de una o de varias capas que lo reviste por completo.
17. Utilización según la reivindicación 16, caracterizada porque el revestimiento adicional se compone al menos de un material dieléctrico inorgánico.
- 10 18. Utilización según la reivindicación 17, caracterizada porque el revestimiento adicional se compone al menos de un material dieléctrico inorgánico y, al menos en su superficie que se encuentra ubicada de forma opuesta a la matriz, presenta un índice de refracción n_3 que es distinto del índice de refracción n_1 de la matriz.
19. Utilización según la reivindicación 17 ó 18, caracterizada porque el revestimiento se compone al menos de un material dieléctrico inorgánico y, al menos en su superficie que se encuentra ubicada de forma opuesta a la matriz, presenta un índice de refracción n_3 que es distinto del índice de refracción n_2 del material particulado.
- 15 20. Utilización según la reivindicación 17 ó 18, caracterizada porque el revestimiento se compone al menos de un material dieléctrico inorgánico y, al menos en su superficie que se encuentra ubicada de forma opuesta a la matriz, presenta un índice de refracción n_3 que es casi idéntico al índice de refracción n_2 del material particulado.
21. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 17 a 20, caracterizada porque el revestimiento se compone al menos de un material dieléctrico inorgánico y, al menos en su superficie que se encuentra ubicada de forma opuesta a la matriz, presenta un índice de refracción n_3 que es distinto del índice de refracción n_4 de un medio que rodea el pigmento de seguridad.
- 20 22. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizada porque el pigmento de seguridad se utiliza en una mezcla con pigmentos de color y/o de efecto y no daña, modifica o determina esencialmente la impresión de color generada por éstos.
- 25 23. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizada porque el pigmento de seguridad se añade a la pintura, laca, pintura en polvo, tinta de impresión, composición de revestimientos, plástico, adhesivo, pasta para la fabricación de papel, materiales de construcción, composiciones de caucho o a los explosivos en una cantidad de 0,0001 a 20 % en peso, referido al peso total del respectivo material.
- 30 24. Utilización según una o varias de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizada porque la pintura, laca, pintura en polvo, tinta de impresión, composición de revestimientos, plástico, adhesivo, pasta para la fabricación de papel o la composición de caucho se utilizan para fabricar documentos de seguridad o productos de seguridad, como billetes, cheques, tarjetas bancarias o de crédito, tarjetas de cheques, títulos, documentos como documentos de identidad, certificados, certificados de examen, bonos y sellos postales, tarjetas de identificación, tickets de tren o de avión, entradas, tarjetas de teléfono, etiquetas, sellos de inspección, así como materiales de empaque.
- 35 25. Método para detectar un pigmento de seguridad que se utiliza como marcador para la pigmentación de pinturas, lacas, pinturas en polvo, tintas de impresión, composiciones de revestimientos, plásticos, adhesivos, pastas para la fabricación de papel, materiales de construcción, composiciones de caucho y explosivos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizado porque un medio que contiene el pigmento de seguridad o un producto que contiene un medio de este tipo es expuesto a radiación electromagnética y es observado de forma ampliada, de manera que es del tamaño suficiente como para, en un primer paso, poder reconocer la forma externa y el tamaño del pigmento de seguridad y, en un segundo paso, reconocer la forma, tamaño, cantidad y/o color del material particulado que se encuentra incorporado en la matriz.
- 40 26. Método según la reivindicación 25, caracterizado porque la radiación electromagnética consiste en luz visible, radiación dentro del rango de la longitud de onda UV y/o en radiación dentro del rango de longitud de onda IR.
- 45 27. Método según la reivindicación 25 ó 26, caracterizado porque la forma externa y el tamaño del pigmento de seguridad pueden determinarse de forma directa o indirecta.
28. Método según la reivindicación 27, caracterizado porque la forma externa y el tamaño del pigmento de seguridad pueden determinarse a través de la cantidad, distribución y/o color del material particulado incorporado en la matriz.
- 50 29. Método según una o varias de las reivindicaciones 25 a 28, caracterizado porque la forma, tamaño, cantidad y/o color del material particulado se determina al realizar una exposición a la luz visible, una exposición a la radiación

dentro del rango de longitud de onda UV y/o dentro del rango de longitud de onda IR, donde al menos dos de estos rangos de radiación electromagnética actúan sucesivamente sobre el medio o el producto.

5 30. Método según una o varias de las reivindicaciones 28 a 29, caracterizado porque la matriz contiene dos o más materiales particulados distintos entre sí, cuyo color se hace visible respectivamente sólo al ser expuesto a la luz visible, a la radiación dentro del rango de longitud de onda UV o a la radiación dentro del rango de longitud de onda IR.

31. Método según la reivindicación 30, caracterizado porque de la totalidad de los colores de los distintos materiales particulados, la cual se hace visible al realizarse una exposición a la luz visible, a la radiación dentro del rango de longitud de onda UV o a la radiación dentro del rango de longitud de onda IR, resulta un código pericial.

10 32. Método según la reivindicación 31, caracterizado porque la forma, el tamaño, la cantidad y/o la distribución del material particulado en la matriz da como resultado de forma adicional el código pericial.

33. Método según una o varias de las reivindicaciones 25 a 32, donde el producto que contiene el medio consiste en un documento de seguridad o en un producto de seguridad.