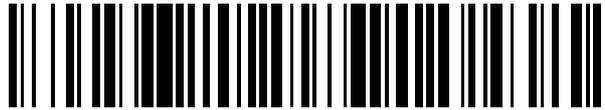


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 391**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2012 PCT/EP2012/073820**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO13079521**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2012 E 12791203 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2785800**

54 Título: **Composición de recubrimiento protector y método para su autenticación**

30 Prioridad:

30.11.2011 EP 11009457

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

03.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NOUZILLE, ERIC;
DEMANGE, RAYNALD y
DEGOTT, PIERRE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 621 391 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de recubrimiento protector y método para su autenticación

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con el campo de autenticación de composiciones de recubrimiento como barnices, tintas y pinturas, y es particularmente útil en el campo de autenticación de dichas composiciones de recubrimiento cuando se aplican a sustratos como billetes u otros documentos valiosos. Se dirige particularmente a una composición de recubrimiento marcada, por ejemplo, una tinta, que se marca con un marcador (etiquetado) para permitir su autenticación y un método para autenticar dicha composición de recubrimiento marcada.

Antecedente de la invención

10 La autenticación de productos, es decir, la identificación y/o verificación de su origen, tiene una función crítica en un amplio rango de diferentes industrias y aplicaciones. Se sabe en la técnica agregar los denominados etiquetados, es decir, componentes químicos autenticables como marcadores específicos, a productos para permitir su identificación y autenticación.

15 El marcado de polímeros con el propósito de identificación, por ejemplo, se conoce en la técnica. PVC marcado para identificación mediante dispositivo UV ha sido descrito por M. Hidalgo et al., Journal of Vinyl Technology, Vol. 16, (1994), p. 162-168. Allí, un grupo funcional marcador que absorbe UV se injerta en la cadena del polímero para evitar su pérdida durante el procesamiento adicional del polímero durante la fabricación del PVC.

20 En el documento WO 2005/055236, que se dirige a la protección de un medio de almacenamiento de datos, T. Evans et al. divulga un método de autenticación de un polímero etiquetado que comprende un polímero de sustrato como policarbonato, un compuesto que comprende un marcador de autenticación forense y un marcador de autenticación de respuesta dinámica. El marcador de autenticación de respuesta dinámica es un compuesto luminiscente o termocrómico, y el marcador de autenticación forense es una estructura o grupo funcional orgánico o inorgánico, que no se presenta originalmente en la estructura química del polímero de sustrato, y que está presente en una cantidad detectable por una técnica analítica forense. Las técnicas analíticas forenses contempladas son métodos espectroscópicos de luminiscencia y métodos de espectroscopia de resonancia, como RMN, ESR, XPS-ESCA, SEM-EDX, absorción atómica y similares en los que se prefieren usualmente marcadores RMN y técnicas analíticas de RMN.

25 La tecnología divulgada en el documento WO 2005/055236, sin embargo, no se dirige a necesidades específicas ni se basa en la instrumentación analítica en química de revestimientos. El documento WO 2005/055236 no dice nada con respecto a procesos detallados para autenticar artículos marcados con polímeros etiquetados.

30 La autenticación de composiciones de revestimiento, tales como tintas, barnices y pinturas, también tiene una función crítica en un amplio rango de diferentes situaciones. Particularmente, billetes u otros documentos de valor, tal como pasaportes y similares, que usualmente comprenden un sustrato sobre el cual una o más composiciones diferentes de revestimiento, por ejemplo tintas, se aplican, por ejemplo, al imprimir, por lo menos algunos de los cuales no están normalmente disponibles en el mercado abierto e incluso se pueden proporcionar solo por un único fabricante. De esta manera, al analizar la tinta, su origen y a menudo también del sustrato, por ejemplo el billete, se pueden autenticar, por ejemplo para propósitos forenses. Adicionalmente, dichas composiciones de revestimiento autenticable se pueden utilizar para proteger todo tipo de bienes contra la falsificación, al aplicar dicha composición de revestimiento a los bienes, por ejemplo, textiles, artículos de moda, piezas de repuesto, productos electrónicos y casi cualquier otra categoría de producto que este sujeto a o en peligro de falsificación o copias no autorizadas (por ejemplo, documentos o medios de almacenamiento de datos).

35 El uso de espectrometría de masa por desorción de láser (LDMS), fue reportado por Balko and Allison in Journal of Forensic Science Vol 48(5) (2003) p. 1-7, para la detección de tintas indelebles utilizadas para la seguridad de los billetes o documentos valiosos. Las tintas indelebles se pueden identificar por LDMS a través de la detección de los componentes del tinte. Sin embargo, el método LDMS no permite distinguir entre un etiquetado injertado y un etiquetado extraíble no injertado y de esta manera a tintas marcadas identificadas inequívocamente, barniz marcado o lote específico.

40 Para analizar un material dado, se conoce en la técnica el uso de cromatografía de gas (GC) de pirólisis (PY) en conjunto con espectrometría de masa (MS), denominado en ocasiones como "PY-GC-MS", como una tecnología no invasiva para análisis forense de diversos tipos de material tal como pinturas o tintas, en particular tintas para inyección de tinta (por ejemplo, Partouche et al. in Final Program & Proceedings of the 21st Conference on Digital Printing Technology (2005) p. 216) o tóneres (por ejemplo, Levy et al. in Journal of Forensic Sciences Volume 31(1) (1986) p.258-71).

45 Adicionalmente, en una serie de aplicaciones para composiciones de revestimiento marcadas en la actualidad existe el problema de que la confiabilidad de la autenticación y la protección de las marcas propiamente dichas así como de los productos marcados junto con esta, contra la copia, falsificación o eliminación de las marcas no siempre es suficiente en vista de los métodos cada vez más sofisticados aplicados por aquellos contra los cuales las marcas están destinadas a proporcionar protección. En particular, los ataques químicos aplicados específicamente a marcas identificadas o a

productos marcados en parte o en todo se utilizan en ocasiones para eliminar efectivamente, por ejemplo, mediante extracción, el etiquetado utilizado para la marca.

De acuerdo con lo anterior subsiste la necesidad de proporcionar composiciones de revestimiento marcadas mejoradas, por ejemplo tintas marcadas, tintas (de seguridad), que superan los anteriores problemas, y un método para identificar efectivamente la misma y rastrear su origen, que incluye fines forenses. En particular hay una necesidad de dicha composición de revestimiento y un método de autenticación correspondiente, que son adecuados para el marcado eficiente y de esta manera la protección de sustratos de todo tipo, incluye particularmente billetes y otros documentos valiosos, y la autenticación definida de composiciones de revestimiento marcadas, por ejemplo, tintas marcadas, cuando se aplican a dichos sustratos.

10 Resumen de la invención

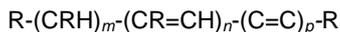
En primer lugar, la presente invención proporciona una composición (1), que es una composición de revestimiento marcada que comprende

(i) un componente (5) no extraíble marcado que comprende un grupo funcional (2a) polimérico u oligomérico y por lo menos un grupo funcional (3a) marcador unido al grupo funcional (2a) a través de un grupo (4) ligador covalente; o

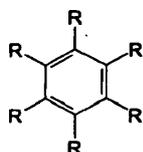
15 (ii) un componente (2) oligomérico o polimérico y por lo menos un marcador (3) que comprende un grupo funcional (3a) marcador y un grupo capaz de formar un grupo (4) ligador para obtener el componente (5) luego de curar la composición (1);

en el que la cantidad del grupo funcional (3a) marcador, basado en la composición (1), tiene 0.001-1% en peso, y

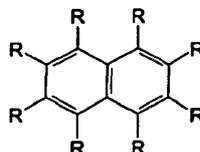
20 en el que el grupo funcional derivado de marcador (3) y que comprende el grupo funcional (3a) marcador y el grupo (4) ligador covalente se selecciona de



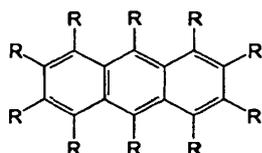
(I)



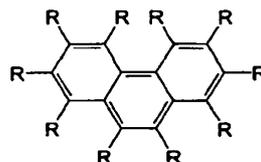
(II)



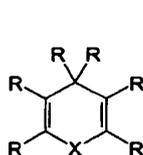
(IIa)



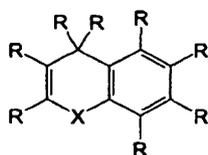
(IIb)



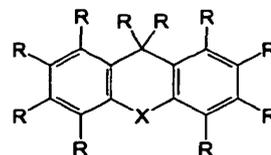
(IIc)



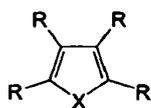
(IIIa)



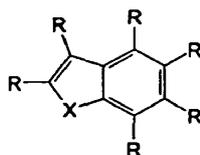
(IIIb)



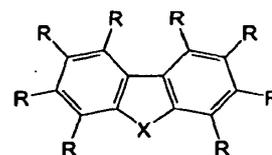
(IIIc)



(IIIId)



(IIIe)



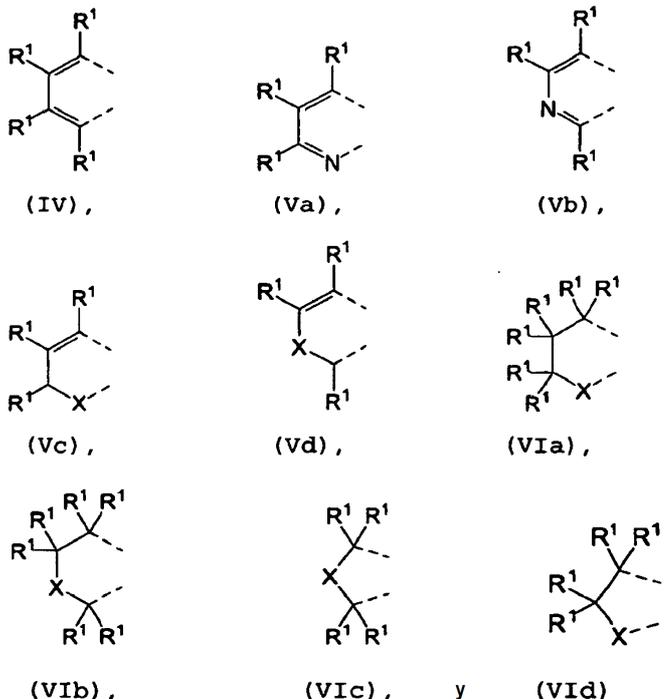
(IIIIf)

25

30 en el que

5 R cada uno se selecciona independientemente de H, D (deuterio), T (tritio), alquilo C₁₋₁₈, alquenilo C₁₋₁₈, alquinilo C₁₋₁₈, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquenilo C₃₋₁₂, heterocicloalquilo C₁₋₁₂, aralquilo C₇₋₁₂, Hal, CH₂Hal, CHHal₂, CHAl₃, CN, CXXR², OR², SR², NR²R³, -N=N-Ar, =N-NR²Ar, SiR⁴R⁵R⁶, X-P(X) (XR²) (XR³), P (X) (XR²) (XR³), SOR², SO₂R², fenilo sustituido con 1-3 grupos R² diferentes de H o un grupo heteroaromático de 5-8 miembros que tiene por lo menos uno de O, S, N, NH, y N (alquilo C₁₋₁₈) en el anillo;

o dos grupos R adyacentes separados por 2 o 3 átomos de carbono forman un grupo funcional seleccionado de



10 R¹ cada uno se selecciona independientemente de H, D (deuterio), T (tritio), alquilo C₁₋₁₈, Hal, CH₂Hal, CHHal₂, CHAl₃, CN, CXXR², OR², SR², NR²R³, SiR⁴R⁵R⁶, P (X) (XR²) (XR³), X-P(X) (XR²) (XR³), SOR² y SO₂R²;

o en fórmulas (VIa)-(VIId) dos grupos geminales R¹, junto con el átomo de carbono al que se unen, cada uno independientemente es C=O, C=NR² o C=S;

15 R², R³ cada uno se selecciona independientemente de H, D (deuterio), alquilo C₁₋₁₈, alquenilo C₁₋₁₈, alquinilo C₁₋₁₈, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalquenilo C₃₋₁₂, heterocicloalquilo C₁₋₁₂, aralquilo C₇₋₁₂, CH₂Hal, CHHal₂, CHAl₃, SiR⁴R⁵R⁶, fenilo y un grupo heteroaromático de 5-8 miembros que tiene por lo menos uno de O, S, N, NH, y N (alquilo C₁₋₁₈) en el anillo;

R⁴, R⁵ y R⁶ cada uno se seleccionan independientemente de alquilo C₁₋₁₈, O (alquilo C₁₋₁₈) y N (alquilo C₁₋₁₈);

Hal es F, Cl, Br o I;

Ar es un grupo aromático;

20 X es O, NH, N (alquilo C₁₋₁₈) o S; y

m, n, p cada uno es un número en el rango de 0 a 20; y

(i) por lo menos uno, preferiblemente uno a cuatro, y más preferiblemente uno o dos, grupos R son un grupo (4) ligador covalente que enlaza el grupo funcional (3a) marcador al grupo funcional (2a) oligomérico o polimérico, y cada uno se selecciona independientemente de un enlace, (3a)-COO-(2a), (3a)-CONR²-(2a), (3a)-O-CO-O-(2a), (3a)-O-CO-NR²-(2a), (3a)-NH-CO-NR²-(2a), (3a)-O-(2a), (3a)-S-(2a) o (3a)-NR²-(2a), en el que (3a) y (2a) indican las posiciones del grupo funcional (3a) marcador y el grupo funcional (2a) oligomérico o polimérico, respectivamente; y

(ii) por lo menos uno de R o R² que no es un grupo (4) de ligador covalente no es H; y

en el que la composición (1) de revestimiento marcada se selecciona de

- una composición de secado oxidativa que comprende

30 un oligómero o un polímero que comprende residuos de ácidos grasos insaturados, residuos de ácidos grasos saturados o mezclas de los mismos; o

una resina seleccionada de resinas alquido, polímeros de vinilo, resinas de poliuretano, resinas hiperramificadas, resinas maleicas modificadas con rosina, resinas terpeno, resinas de nitrocelulosa, poliolefinas, poliamidas, resinas acrílicas y mezclas de las mismas;

5 - una composición de secado térmico que comprende una resina seleccionada de resinas de poliéster, resinas de poliéter, polímeros de cloruro de vinilo y polímeros a base de cloruro de vinilo, resinas de nitrocelulosa, resinas de acetopropionato o acetobutirato celulosa, resinas maleicas, poliamidas, poliolefinas, resinas de poliuretano, resinas de poliuretano funcionalizadas, resinas de alquido poliuretano, resinas de poliuretano (met) acrilato, resinas de uretano-(met) acrílicas, resinas de estireno (met) acrilato y mezclas de las mismas;

10 - una composición curable UV-VIS- que comprende uno o más compuestos seleccionados de (met) acrilatos oligoméricos, vinil éteres, propenil éteres, éteres cíclicos, oxenatos, tetrahidrofuranos, lactonas, tioéteres cíclicos, vinilo y propenil tioéteres, compuestos que contiene hidroxilo y mezclas de los mismos; y

- una combinación de los mismos.

15 De esa manera, los grupos funcionales (3a) marcadores se unen covalentemente al componente de composición de revestimiento y no se pueden eliminar o extraer fácilmente, por ejemplo, mediante tratamientos químicos comunes, por ejemplo, utilizando disolventes u otros medios de extracción química fácilmente disponibles. De esta manera, se mejora sustancialmente la efectividad de la protección proporcionada por los marcados basados en dichos revestimientos marcados.

20 En segundo lugar, la invención proporciona un artículo, que comprende un sustrato al cual se aplica una composición (1) de la invención y que comprende el componente (5) marcado no extraíble, y adicionalmente proporciona un método para su fabricación, cuyo método comprende aplicar la composición (1) sobre un sustrato mediante un método de impresión, seleccionado de offset, flexografico, rotograbado, intaglio, chorro de tinta, tipografía, impresión screen y combinaciones de los mismos, o mediante un método seleccionado de barnizado, revestimiento por rodillos, centrifugación, revestimiento por cuchilla, colada, vertido, pulverización y combinaciones de los mismos.

25 Particularmente, dicho sustrato puede ser un billete u otro documentos valiosos por ejemplo, que incluye sin limitación pasaportes, escrituras y certificados, sobre los cuales se imprimen las composiciones de revestimiento marcadas. Adicionalmente, el sustrato puede también ser por ejemplo un textil, prenda, cuero, etc. de alguna clase, permitiendo de esta manera el marcado efectivo de los artículos de moda. La composición de revestimiento marcada de la presente invención también se puede aplicar a otros productos, por ejemplo, productos de consumidor tales como dispositivos electrónicos, para el propósito de marcar los mismos, en el que alguna parte o todos dichos productos sirven como un sustrato. De esta manera, se puede aumentar sustancialmente la seguridad de dicho sustrato, por ejemplo, documentos, contra copia, falsificación y/o eliminación de marcas (etiquetados) y la identificación segura de su origen y discriminación contra sustratos similares falsificados (por ejemplo, documentos).

En tercer lugar, la invención proporciona un método para autenticar una composición (1) de la presente invención en el artículo de la invención como se definió anteriormente, que comprende las etapas de

35 (S100) recolectar una muestra de la composición (1) del sustrato para obtener una muestra recolectada;

(S200) someter la muestra recolectada a condiciones de fragmentación química inducida térmicamente para obtener productos de fragmentación química derivados de la unidad formada de por lo menos un grupo funcional (3a) marcador y el grupo (4) ligador covalente unido covalentemente al grupo funcional (2a) polimérico y oligomérico;

(S300) analizar los productos químicos de la fragmentación de la muestra química; y

40 (S400) autenticar la composición (1) al comparar estos productos químicos con una o más sustratos de referencia.

45 Este método permite la autenticación eficaz y efectiva de composiciones de revestimiento marcadas de acuerdo con el primer aspecto, cuando se aplican a un sustrato, tal como un billete, esencialmente sin la necesidad de dañar o destruir el sustrato, como colección física de volúmenes mínimos de la composición de revestimiento marcada aplicada al sustrato, por ejemplo por medio de un bisturí, es suficiente y no es necesario tratamiento químico del sustrato, mientras que el último es normalmente de métodos de autenticación y extracción de etiquetados conocidos. Adicionalmente, estos métodos no son adecuados para la autenticación de la composición de revestimiento marcada de acuerdo con el primer aspecto, ya que sus etiquetados no son extraíbles mediante dichos tratamientos químicos comunes utilizados por estos métodos conocidos.

50 Mejoras adicionales y realizaciones específicas de la presente composición, artículo y métodos de la presente invención se establecen en la siguiente descripción detallada y/o en las reivindicaciones dependientes adjuntas.

Breve descripción de las figuras

En lo siguiente se describirá la invención en detalle en relación con las realizaciones preferidas y con referencia a los dibujos acompañantes y diagramas, en los que

La figura 1 ilustra en una forma resumida los componentes de una composición de revestimiento de acuerdo una realización preferida de la presente invención;

La figura 2 muestra un diagrama de flujo para el método de autenticación de una composición de revestimiento marcada que se aplica a un sustrato, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención;

5 La figura 3 muestra resultados de ejemplo en la forma de un cromatograma GC y el espectro MS de un etiquetado tal como, es decir, la sustancia de referencia de acuerdo con la etapa S400 de la figura 2, a saber, FPA (véase ejemplo).

La figura 4 muestra resultados de ejemplo proporcionados por el método de la presente invención en la forma de un cromatograma GC de una tinta no etiquetada (cromatograma en la parte superior) y un cromatograma GC de tinta etiquetado con la etiqueta FPA (véase ejemplo).

10 La figura 5 muestra resultados de ejemplo en la forma de un cromatograma GC de una tinta etiquetada con el etiquetado FPA (igual que el cromatograma GC como se muestra en la figura 4 en la parte inferior) y el espectro MS de la sustancia que aparece en 12.210 en el cromatograma GC.

Descripción detallada

15 En lo siguiente, se describen diversas realizaciones de la presente invención, en el que por ejemplo la composición de revestimiento se selecciona para que sea una tinta. Sin embargo, esto no significa que se pretenda limitar la divulgación de estas realizaciones únicamente a tintas o la autenticación de las mismas. Por el contrario, también cualquier otra composición de revestimiento marcada de acuerdo con el primer aspecto se puede utilizar en cambio y sin limitación, que incluye todas las realizaciones descritas adelante.

20 En la presente invención, el marcador (3) se refiere a una molécula que comprende dos funcionalidades químicas diferentes dentro de la misma molécula: una primera funcionalidad química se selecciona de tal manera que reacción con un componente (2) polimérico o oligomérico utilizado en una composición de revestimiento, por ejemplo, un componente de tinta polimérico o oligomérico, para formar un grupo (4) ligador covalente unido covalentemente al marcador y al componente (tinta) polimérico u oligomérico. La segunda funcionalidad se selecciona de tal manera que proporciona un grupo funcional (3a) marcador como una única traza identificable, por ejemplo, después de análisis forense, en particular luego de análisis mediante espectrometría de masa.

25 El marcador (3) incluye de esta manera esta segunda funcionalidad, es decir, un grupo funcional (3a) marcador y la primera funcionalidad para unir covalentemente el marcador a través del grupo (4) ligador covalente al componente (2) de composición de revestimiento formando el componente (5) de composición de revestimiento marcado que comprende un grupo funcional (2a) polimérico u oligomérico, un grupo (4) ligador covalente y un grupo funcional (3a) marcador.

30 El grupo funcional (3a) marcador y el grupo funcional (2a) polimérico u oligomérico se refiere de esta manera a moléculas unidas covalentemente del marcador (3) y el componente (2) polimérico u oligomérico respectivamente.

35 Como se utiliza aquí, los términos oligómero u oligomérico y los términos polímero o polimérico designan compuestos de alta masa molecular o media masa molecular, que consisten de unidades de repetición, como se conoce generalmente en la técnica y define por ejemplo en Pure and Applied Chemistry (1996) 68, 2287-2311. De acuerdo con la presente invención, un oligómero marcado tiene una masa molecular por debajo de 1000 g/mol, y el polímero marcado tiene una masa molecular de por lo menos 1000 g/mol.

Preferiblemente, el oligómero marcado tiene una masa molecular por debajo de 1000 g/mol y por lo menos 3, preferiblemente por lo menos 4 unidades de repetición.

40 Preferiblemente, el polímero marcado tiene un peso molecular promedio basado en peso (Pm) de por lo menos 5.000 g/mol (5 kDa), por ejemplo, por lo menos 10.000 g/mol (10 kDa), por lo menos 15.000 g/mol (15 kDa) o por lo menos 20.000 g/mol (20 kDa). El Pm usualmente no es mayor de 5.000 kDa, preferiblemente 2.000 kDa, y más preferiblemente 1.000 kDa. Especialmente para ligadores de tinta se prefiere un límite superior de 2.000 kDa, y se prefiere más 1.000 kDa o menos.

45 El peso molecular promedio basado en peso se puede determinar a partir de la distribución de peso molecular (MWD). El MWD se determina mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) utilizando un instrumento Malvern (Viscotek GPC-Max con triple matriz de detección, modelo TDA 302, que comprende un refractómetro, un viscosímetro y dispersión de luz). El MWD se calcula mediante calibración universal (refractómetro y Viscosímetro) utilizando estándares estrechos de poliestireno (750-1.000 kDa, Pw/Mn en el rango de 1.1-1.2).

50 Las columnas utilizadas son dos columnas de lecho mixto de TSK-GEL (GMHHR-M, 300 mm x 7.8 mm, máx. 1.000 kDa y GMHHR-H, 300 mm x 7.8 mm, máx. 5.000 kDa).

El marcador es una estructura orgánica específica cuya segunda funcionalidad específica está comprendida normalmente en cualquier componente de tinta o cualquier componente de sustrato. Por ejemplo, el marcador se puede derivar de un anhídrido ftálico substituido, por ejemplo anhídrido ftálico mono- o polihalógeno, la segunda funcionalidad

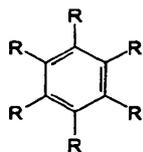
de marcador es por ejemplo en el caso del anillo aromático específico sustituido con halógeno. De esta manera, por ejemplo, el componente de tinta marcado puede consistir en un mono- éster o un diéster de ácido 4,5-dicloro-1,2-benzenedicarboxílico, o un mono- éster o diéster de ácido 4-fluoro-1,2-benzenedicarboxílico, que se puede obtener al hacer reaccionar el anhídrido ftálico halogenado correspondiente con un poliol polimérico u oligomérico.

5 La figura 1 ilustra en una forma resumida los componentes de una composición de revestimiento (1) marcada, por ejemplo, de una tinta marcada, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención. La composición de revestimiento marcada comprende como grupo funcional (2) de componente de composición de revestimiento un grupo funcional (2a) polimérico u oligomérico, que se une a un grupo funcional (3a) marcador mediante un enlace (4) covalente, es decir, a través de un grupo (4) de enlazado covalente. Por supuesto el experto comprenderá que para propósitos prácticos la tinta normalmente comprenderá componentes de composición de revestimiento, es decir, moléculas, por lo menos algunas de las cuales tiene un grupo funcional marcador unido a este, preferiblemente en concentraciones de masa entre 0.001% y 1%, a diferencia de solo un único par de dichas moléculas unidas, y que el enlace (4) covalente puede de hecho representar un único enlace, un enlace doble o un enlace triple; o alternativamente el enlace (4) covalente puede representar una pluralidad de enlaces covalentes. En este caso el marcador (3) contiene una pluralidad de primeras funcionalidades químicas capaces de reaccionar con uno o más componentes de tinta poliméricos u oligoméricos. El componente (2) de la composición de revestimiento propiamente dicho es un componente de composición de revestimiento polimérico u oligomérico y el componente (5) de la composición de revestimiento marcado es un componente no extraíble.

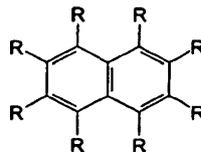
20 El grupo funcional derivado del marcador (3) y que comprende el grupo funcional (3a) marcador y el grupo (4) de enlace covalente se selecciona de lo siguiente:



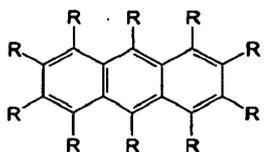
(I)



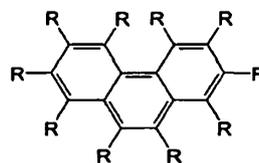
(II)



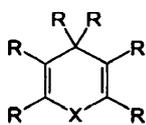
(IIa)



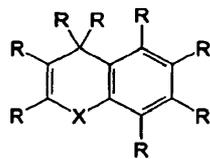
(IIb)



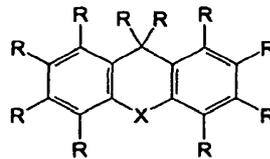
(IIc)



(IIIa)

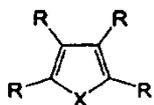


(IIIb)

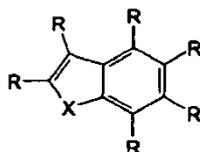


(IIIc)

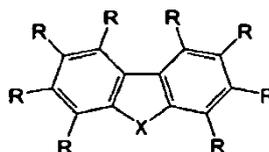
25



(IIIId)



(IIIe)



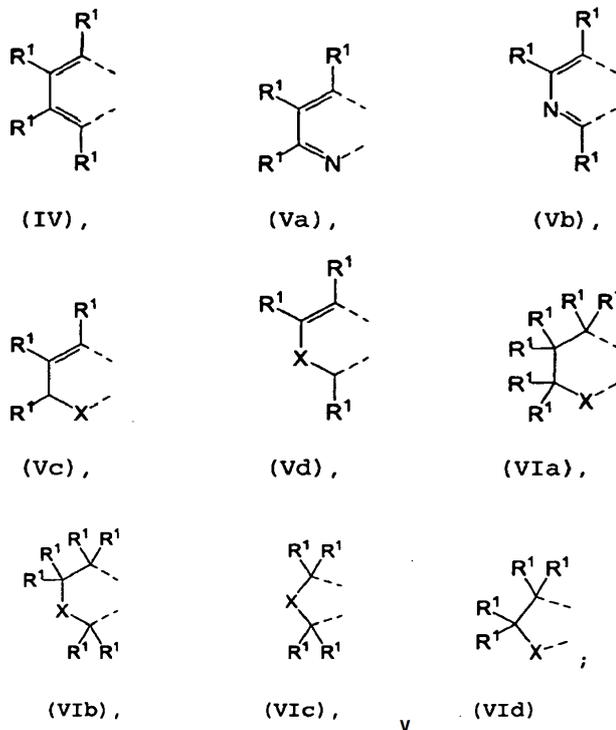
(IIIIf)

30 en el que

R cada uno se selecciona independientemente entre H, D (deuterio), T (tritio), alquilo C₁₋₁₈, alqueno C₁₋₁₈, alquino C₁₋₁₈, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalqueno C₃₋₁₂, heterocicloalquilo C₁₋₁₂, aralquilo C₇₋₁₂, Hal, CH₂Hal, CHHal₂, CHal₃, CN, CXXR², OR², SR², NR²R³, -N=N-Ar, =N-NR²Ar, SiR⁴R⁵R⁶, X-P(X) (XR²) (XR³), P(X) (XR²) (XR³), SOR², SO₂R², fenilo sustituido con 1-3 grupos R² diferentes de H o un grupo heteroaromático de 5-8 miembros que tiene por lo menos uno de O, S, N, NH, y N (alquilo C₁₋₁₈) en el anillo;

5

o dos grupos R adyacentes separados por 2 o 3 átomos de carbono forman un grupo funcional seleccionado de



10

R¹ cada uno se selecciona independientemente de H, D (deuterio), T (tritio), alquilo C₁₋₁₈, Hal, CH₂Hal, CHHal₂, CHal₃, CN, CXXR², OR², SR², NR²R³, SiR⁴R⁵R⁶, P (X) (XR²) (XR³), X-P(X) (XR²) (XR³), SOR² y SO₂R²;

o en fórmulas (VIa)-(VIId) dos grupos germinales R¹, junto con el átomo de carbono al que se unen, cada uno independientemente es C=O, C=NR² o C=S;

15

R², R³ cada uno se selecciona independientemente de H, D (deuterio), alquilo C₁₋₁₈, alqueno C₁₋₁₈, alquino C₁₋₁₈, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalqueno C₃₋₁₂, heterocicloalquilo C₁₋₁₂, aralquilo C₇₋₁₂, CH₂Hal, CHHal₂, CHal₃, SiR⁴R⁵R⁶, fenilo y un grupo heteroaromático de 5-8 miembros que tiene por lo menos uno de O, S, N, NH, y N (alquilo C₁₋₁₈) en el anillo;

R⁴, R⁵ y R⁶ cada uno se seleccionan independientemente de alquilo C₁₋₁₈, O (alquilo C₁₋₁₈) y N (alquilo C₁₋₁₈);

Hal es F, Cl, Br o I;

Ar es un grupo aromático;

20

X es O, NH, N (alquilo C₁₋₁₈) o S; y

m, n, p cada uno es un número en el rango de 0 a 20; y

25

(i) por lo menos uno, preferiblemente uno a cuatro, y más preferiblemente uno o dos grupos R son un grupo (4) ligador covalente que enlaza el grupo funcional (3a) marcador al grupo funcional (2a) oligomérico o polimérico, y cada uno se selecciona independientemente de un enlace, (3a)-COO-(2a), (3a)-CONR²-(2a), (3a)-O-CO-O-(2a), (3a)-O-CO-NR²-(2a), (3a)-NH-CO-NR²-(2a), (3a)-O-(2a), (3a)-S-(2a) o (3a)-NR²-(2a), en el que (3a) y (2a) indican las posiciones del grupo funcional (3a) marcador y el grupo funcional (2a) oligomérico o polimérico, respectivamente; y

(ii) por lo menos uno de R o R² que no es un grupo (4) ligador covalente no es H.

En el presente contexto, un heterociclo es un anillo alifático o un anillo aromático que contiene uno o más, especialmente uno o dos heteroátomos, que incluyen particularmente O, N o S.

30

Más preferiblemente, el grupo funcional derivado del marcador (3) se selecciona de las fórmulas (I), (II), (IIa) (IIb) y (IIa)-(IIIf) anteriores, en las que

- R cada uno se selecciona independientemente entre H, D (deuterio), T (tritio), alquilo C₁₋₁₈, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalqueno C₃₋₁₂, heterocicloalquilo C₁₋₁₂, Hal, CHHal₂, CHal₃, CXX-R², OR², SR², NR²R³, -N=N-Ar, =N-NR²Ar, SiR⁴R⁵R⁶, X-P(X) (XR²) (XR³), P (X) (XR²) (XR³), SOR², SO₂R², en el que R² es alquilo C₄₋₁₈
- 5 o dos grupos R adyacentes separados por 2 o 3 átomos de carbono forman juntos un grupo seleccionado de las fórmulas [IV], [Va], [Vc], [VIa] o [VIc], en el que
- R¹ cada uno se selecciona independientemente de H, alquilo C₁₋₁₈, Hal, CH₂Hal, CHHal₂, CHal₃, CXXR², OR², SR², NR²R³, SOR² y SO₂R²; en el que R² es alquilo C₄₋₁₈; y
- en la fórmula (VIa) dos grupos germinales R¹, junto con el átomo de carbono al que se unen, cada uno puede ser adicionalmente C=O, C=NR² o C=S; y
- 10 el grupo (4) ligador covalente se selecciona de un enlace, (3a)-COO-(2a), (3a)-CONR²-(2a), (3a)-O-CO-NR²-(2a), (3a)-NH-CO-NR²-(2a), (3a)-O-(2a), (3a)-S-(2a) y (3a) -NR²-(2a).
- Todavía más preferiblemente, el grupo funcional derivado del marcador (3) se selecciona de las fórmulas (I), (II), (IIa) (IIIa) y (IIIb) anteriores, en las que
- 15 R cada uno se selecciona independientemente entre H, D (deuterio), alquilo C₁₋₁₈, cicloalquilo C₃₋₁₂, heterocicloalquilo C₁₋₁₂, Hal, CHHal₂, CHal₃, CXX-R², OR², SR², NR²R³, P (X) (XR²) (XR³), SOR² y SO₂R², en el que R² es alquilo C₄₋₁₈
- o dos grupos R adyacentes separados por 2 o 3 átomos de carbono forman juntos un grupo funcional seleccionado de las fórmulas [IV], [Va], [Vc], [VIa] o [VIc], en el que
- R¹ cada uno se selecciona independientemente de H, alquilo C₁₋₁₈, CHal₃, CXXR², OR², SR², NR²R³, SOR² y SO₂R²; en el que R² es alquilo C₄₋₁₈; y
- 20 en fórmulas (VIa) dos grupos germinales R¹, junto con el átomo de carbono al que se unen, cada uno independientemente es C=O, C=NR² o C=S; y
- el grupo (4) ligador covalente se selecciona de un enlace, (3a)-COO-(2a), (3a)-CONR²-(2a), (3a)-O-CO-NR²-(2a), (3a)-NH-CO-NR²-(2a), (3a)-O-(2a), (3a)-S-(2a) y (3a) -NR²-(2a).
- 25 Particularmente, para etiquetar un componente oligomérico o polimérico de una tinta, por ejemplo un aglutinante, es decir, resina o barniz, utilizado en tintas de impresión, el marcador (3) se puede unir covalentemente a uno de los componentes (2) de tinta oligomérico o polimérico durante la síntesis del componente (2) de tinta. Alternativamente el marcador (3) se puede unir al componente de tinta (2) durante la formación de compuestos de tinta, es decir, durante la preparación de la composición (1) de revestimiento marcado. O en una alternativa adicional el marcador (3) se puede unir covalentemente a los componentes (2) de tinta durante un proceso de secado (curado) de tinta, por ejemplo,
- 30 después que se ha aplicado la tinta a un sustrato.
- La composición (1) de revestimiento marcada también puede comprender uno o más componentes (6) de composición de revestimiento adicional para agregar propiedades adicionales a la composición de revestimiento, particularmente uno o más (en cualquier combinación) de los siguientes componentes: pigmentos, tintes, compuestos luminiscentes, aceites, resinas, disolventes, diluyentes reactivos, plastificantes, ceras, rellenos, secadores, antioxidantes, surfactantes, agentes desespumantes, catalizadores, estabilizantes de UV y fotoiniciadores.
- 35 Preferiblemente, por las razones descritas adelante en relación con el método de autenticar una composición de revestimiento marcada de acuerdo con la invención, el grupo funcional (3a) marcador, unido covalentemente al grupo funcional (2a) de componente de composición de revestimiento, está presente en la composición (1) de revestimiento marcada en una concentración de masa (basado en la formulación de la composición (1) de revestimiento marcada) entre 0.001% y 1%, más preferiblemente en una concentración de masa entre 0.01% y 0.1%.
- 40 También más de un tipo de grupo funcional (3a) marcador se puede utilizar para marcado. Por ejemplo, pueden estar presentes dos o más grupos funcionales (3a) marcadores diferentes. Por ejemplo, dos o más marcadores diferentes (3, 3', 3'',...) pueden reaccionar con un componente (2) oligomérico o polimérico; o alternativamente, dos o más marcadores diferentes (3, 3', 3'',...) se pueden hacer reaccionar cada uno con una molécula diferente de un componente (2) oligomérico o polimérico; o alternativamente, dos o más marcadores diferentes (3, 3', 3'',...) se pueden hacer reaccionar con dos o más componentes poliméricos u oligoméricos diferentes (2, 2', 2'',...). Los diferentes marcadores (3) pueden variar mediante una o mediante ambas de sus funcionalidades definidas anteriormente: por ejemplo los diferentes marcadores pueden tener la misma primera funcionalidad que reacciona con el componente de tinta para formar un grupo (4) enlazador covalente, pero la diferente segunda funcionalidad proporciona la traza identificable luego de análisis forense. Alternativamente, los diferentes marcadores (3) pueden tener diversas primeras funcionalidades con el fin de proporcionar diferentes grupos (4) de enlazado covalente al componente (2) y una misma segunda funcionalidad que hace identificable la traza luego de análisis forense. Adicionalmente y alternativamente, diferentes marcadores (3) pueden tener primeras y segundas funcionalidades diferentes. Cuando se utilizan dos o más marcadores (3) diferentes simultáneamente para etiquetar (es decir marca) una tinta, la relación molecular de los diferentes grupos funcionales
- 50

(3a) marcadores, preferiblemente presentes en dos o más componentes (5) de composición de revestimiento marcada, se pueden utilizar como característica adicional (por ejemplo forense) de la composición (1) de revestimiento.

La composición (1) de revestimiento marcada es una composición de secado oxidativa, una composición de secado térmica, una composición de curable UV-VIS o una combinación de las mismas.

5 De acuerdo con una realización, la composición (1) de revestimiento marcada es una composición de revestimiento de secado oxidativa, en particular un aceite de secado, es decir, una composición de revestimiento que se cura bajo la acción del oxígeno, por ejemplo oxígeno del aire ("secado al aire"). Alternativamente, con el fin de acelerar el proceso de secado, se puede realizar el proceso de secado bajo aire caliente, infrarrojo o combinación de aire caliente e infrarrojo.

10 La composición (1) de revestimiento marcada actual normalmente comprende un oligómero o un polímero que comprende residuos de ácidos grasos insaturados, residuos ácidos grasos saturados o mezclas de los mismos. Preferiblemente la composición (1) de revestimiento comprende residuos de ácidos grasos insaturados para asegurar las propiedades de secado al aire. Se prefieren particularmente oligómeros y/o polímeros que comprenden grupos ácidos insaturados. También preferiblemente, la composición (1) de revestimiento marcada puede comprender un componente de resina seleccionado de por ejemplo resinas alquido, polímeros de vinilo, resinas de poliuretano, resinas hiperramificadas, resinas maleicas modificadas con rosina, resinas terpeno resinas de nitrocelulosa, poliolefinas, poliamidas, resinas acrílicas y mezclas de las mismas.

15 Se pueden obtener compuestos de ácidos grasos saturados e insaturados a partir de fuentes naturales y/o artificiales. Las fuentes naturales incluyen fuentes animales y/o fuentes vegetales. Las fuentes animales pueden comprender grasa animal, grasa de la leche, aceite de pescado, manteca de cerdo, grasas de hígado, aceite de atún, aceite de cachalote y/o ceras y aceites de sebo. Ejemplos de ceras son cera de abeja, candelina y/o montana. Fuentes vegetales pueden comprender ceras y/o aceites tales como aceites vegetales y/o aceites no vegetales. Ejemplos de aceites vegetales son: calabaza amarga, borraja, caléndula, canola, ricino, tung, coco, semilla de coníferas, maíz, semilla de algodón, ricino deshidratado, semilla de uva, semilla de Jacaranda mimosifolia, aceite de linaza, palma, grano de palma, maní, granada, colza, alazor, cohombro serpentino, soya (grano), girasol, tung, y/o germen de trigo. Fuentes artificiales incluyen ceras sintéticas (tal como cera micro cristalina y/o cera de parafina), aceite de cola de destilación y/o métodos de síntesis química o bioquímica. También ácidos grasos adecuada incluyen ácido (Z)-hexadecano-9-enoico[*palmitoleico*] ($C_{16}H_{30}O_2$), ácido (Z)-octadecano-9-enoico[*oleico*] ($C_{18}H_{34}O_2$), ácido (9Z, 11E, 13E)-octadeca-9,11,13-trienoico[α -*eleostearico*] ($C_{18}H_{30}O_2$), ácido licanico, ácido (9Z, 12Z)-octadeca-9,12-dienoico[*linoleico*] ($C_{18}H_{32}O_2$), ácido (5Z, 8Z, 11Z, 14Z)-eicosa-5,8,11,14-tetraenoico[*araquidónico*] ($C_{20}H_{32}O_2$), ácido 12-hidroxi-(9Z)-octadeca-9-enoico[*ricinoleico*] ($C_{18}H_{34}O_3$), ácido (Z)-docosano-13-enoico[*erúcico*] ($C_{22}H_{42}O_3$), ácido (Z)-eicosano-9-enoico[*gadoleico*] ($C_{20}H_{38}O_2$), ácido (7Z, 10Z, 13Z, 16Z, 19Z)-docosa-7,10,13,16,19-pentaenoico[*clupanodónico*] y mezclas de los mismos. Ácidos grasos adecuados útiles aquí son ácidos C_{2-24} carboxílicos conjugados o no conjugados etilénicamente insaturados, tal como ácidos miristoleicos, palmitoleicos, araquidónicos, erúcicos, gadoleicos, clupanodónicos, oleicos, ricinoleicos, linoleicos, linolénicos, licanicos y ácido eleostearicos y mezclas de los mismos, utilizados normalmente en la forma de mezclas de ácidos grasos derivados de aceites naturales o sintéticos.

20 Cuando la composición (1) de revestimiento marcada es una composición de revestimiento de secado oxidativo, normalmente comprende uno o más secadores oxidativos. En la técnica se conocen secadores oxidativos adecuados. Un secador es por ejemplo una sal metálica que actúa como un catalizador para la reacción de auto oxidación que se inicia en el secado. Secadores también se denominan como agentes de secado, secadores, desecadores, o desecantes. Ejemplos típicos de secadores oxidativos comprenden sin limitación compuestos tales como sales polivalentes que contienen cobalto, calcio, cobre, zinc, hierro, circonio, manganeso, bario, zinc, estroncio, litio, vanadio y potasio como catión; y haluros, nitratos, sulfatos, carboxilatos como acetatos, etilhexanoatos, octanoatos y naftenatos o acetoacetatos como aniones. Ejemplos de secadores se pueden encontrar por ejemplo en el documento WO 2011/098583 o en el documento WO 2009/007988 y los documentos relacionados con estos.

45 De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición (1) de revestimiento marcada es una composición de revestimiento térmica. Las composiciones de revestimiento térmicas consisten de composiciones de cualquier tipo de composiciones acuosas (también denominadas en la técnica como composiciones acuáticas) o composiciones basadas en disolventes que se secan mediante aire caliente, métodos infrarrojos o mediante cualquier combinación de aire caliente e infrarrojo.

50 Ejemplos típicos de composiciones de secado térmico comprenden componentes que incluyen, sin limitación resinas tales como resinas de poliéster, resinas de poliéter, polímeros de cloruro de vinilo, y copolímeros basados en cloruro de vinilo, resinas de nitrocelulosa, resinas de acetobutirato de celulosa o acetopropionato, resinas maleicas, poliamidas, poliolefinas, resinas de poliuretano, resinas de poliuretano funcionalizado (por ejemplo resinas poliuretano carboxilado), resinas de alquido poliuretano, resinas de poliuretano-(met) acrilato, resinas de uretano-(met) acrílicas, resinas de estireno (met) acrilato o mezclas de las mismas. El término "(met) acrilato" o "(met) acrílico" en el contexto de la presente invención se refiere al acrilato así como el correspondiente metacrilato o se refiere al acrílico así como al metacrílico correspondiente.

60 Como se utiliza aquí, el término "composiciones basadas en disolventes" se refiere a composiciones cuyo medio líquido o portador consiste sustancialmente de uno o más disolventes orgánicos. Ejemplos de dichos solventes incluyen sin limitación alcoholes (por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, etoxi propanol, n-butanol, sec-

butanol, tert-butanol, isobutanol, 2-etilhexil-alcohol y mezclas de los mismos); polioles (por ejemplo glicerol, 1,5-pentanediol, 1,2,6-hexanotriol y mezclas de los mismos); ésteres (por ejemplo etil acetato, n-propilacetato, n-butil acetato y mezclas de los mismos); carbonatos (por ejemplo dimetil carbonato, dietil carbonato, di-n-butilcarbonato, 1,2-etilencarbonato, 1,2-propilencarbonato, 1,3-propilencarbonato y mezclas de los mismos); disolventes aromáticos (por ejemplo tolueno, xileno y mezclas de los mismos); cetonas y alcoholes cetona (por ejemplo acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona, alcohol diacetona y mezclas de los mismos); amidas (por ejemplo, dimetilformamida, dimetil acetamida y mezclas de los mismos); hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos; hidrocarburos clorados (por ejemplo, diclorometano); compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno (tal como por ejemplo N-metil-2-pirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidona y mezclas de los mismos); éteres (por ejemplo dietiléter, tetrahidrofurano, dioxano y mezclas de los mismos); alquil éteres de un alcohol polihídrico (por ejemplo 2-metoxietanol, 1-metoxipropano-2-ol y mezclas de los mismos); alquilenglicoles, alquilentioglicoles, polialquilenglicoles o polialquilen tioglicoles (etilenglicol, polietilenglicol (por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol), propilen glicol, propilen glicol (por ejemplo dipolipropilen glicol, tripropilen glicol), butilen glicol, tioglicol, hexilen glicol y mezclas de los mismos); nitrilos (por ejemplo, acetonitrilo, propionitrilo y mezclas de los mismos), y compuestos que contienen azufre (por ejemplo, dimetilsulfóxido, sulfolan y mezclas de los mismos). Preferiblemente, se seleccionan uno o más disolventes orgánicos del grupo que consiste de alcoholes, ésteres y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición (1) de revestimiento marcada puede consistir de composiciones curables por radiación que se pueden curar mediante radiación de luz visible UV (denominada en lo sucesivo como curable por UV-Vis). Las composiciones curables por radiación se conocen en la técnica y se pueden encontrar en textos estándar tal como la serie "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", publicado en 1997-1998 by John Wiley & Sons in association with SITA Technology Limited. De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición (1) de revestimiento marcada descrita aquí consiste de composiciones curables por UV-Vis. El curado por UV-Vis conduce ventajosamente a verificar procesos de curado rápido y por lo tanto reduce drásticamente el tiempo de preparación de artículos que comprende dicha composición (1) de revestimiento marcada. Preferiblemente el aglutinante de las composiciones curables por UV-Vis descritas aquí se prepara a partir de uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de compuestos radicalmente curables, compuestos catiónicamente curables y mezclas de los mismos. Compuestos catiónicamente curables se curan mediante mecanismos catiónicos que consisten de la activación de energía de uno o más fotoiniciadores que liberan especies catiónicas, tal como ácidos, que a su vez inician la polimerización con el fin de formar el aglutinante. Los compuestos curables radicalmente se curan mediante mecanismos de radicales libres, que consisten de la activación mediante energía de uno o más fotoiniciadores que liberan radicales libres que a su vez inician la polimerización con el fin de formar el aglutinante. Preferiblemente, el aglutinante de las composiciones curables por UV-Vis descritas aquí se preparan a partir de uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de (met) acrilatos oligoméricos, vinil ésteres, propenil ésteres, éteres cíclicos tal como epóxidos, oxetanos, tetrahidrofuranos, lactonas, tioéteres cíclicos, vinilo y propenil tioéteres, compuestos que contienen hidroxilos y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el aglutinante de las composiciones curables por UV-Vis descrito aquí se prepara a partir de uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de (met) acrilatos oligoméricos, vinil éteres, propenil éteres, éteres cíclicos tales como epóxidos, oxetanos, tetrahidrofuranos, lactonas y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el aglutinante de las composiciones curables por UV-Vis descrito aquí se prepara a partir de compuestos curables radicalmente oligoméricos seleccionados (met) acrilatos, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste de epoxi (met) acrilatos, aceites (met) acrilados, poliéster (met) acrilatos, uretano (met) acrilatos alifáticos o aromáticos, silicona (met) acrilatos, amino (met) acrilatos, (met) acrilatos acrílicos y mezclas de los mismos. El término "(met) acrilato" en el contexto de la presente invención se refiere al acrilato así como al metacrilato correspondiente. El aglutinante de las composiciones curable por UV-Vis descritas aquí se pueden preparar con vinil éteres adicionales y/o acrilatos monoméricos tal como por ejemplo trimetilolpropano triacrilato (TMPTA) pentaeritritol triacrilato (TPA), tripropilene glicoldiacrilato (TPGDA), dipropilene glicoldiacrilato (DPGDA), hexanediol diacrilato (HDDA) y sus equivalentes polietoxilados tal como por ejemplo triacrilato de trimetilolpropano polietoxilado, triacrilato de pentaeritritol polietoxilado, diacrilato de tripropilenglicol polietoxilado, diacrilato de dipropilenglicol polioxilado y diacrilato de hexanediol polietoxilado.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el aglutinante de las composiciones curables UV-Vis descritas aquí se preparan a partir de compuestos curables catiónicamente seleccionados del grupo que consiste de vinil éteres, propenil éteres, éteres cíclicos tales como epóxidos, oxetanos, tetrahidrofuranos, lactonas, tioéteres cíclicos, vinil y propenil tioéteres, compuestos que contiene hidroxilo y mezclas de los mismos, preferiblemente compuestos catiónicamente curables seleccionados del grupo que consiste de vinil éteres, propenil éteres, éteres cíclicos tal como epóxidos, oxetanos, tetrahidrofuranos, lactonas y mezclas de los mismos. Ejemplos típicos de epóxidos incluyen sin limitación éteres de glicidilo, éteres β -metil glicidilo de dioles alifáticos o cicloalifáticos o polioles, éteres de glicidilo de difenoles y polifenoles, éteres de glicidilo de fenoles polihídricos, éteres de 1,4-butanodiol diglicidilo de fenolformaldeino novolak, éteres de diglicidilo resorcinol, éteres de alquil glicidilo, éteres glicidilo que comprenden copolímeros de éteres acrílicos (por ejemplo metacrilato de estireno-glicidilo o metil metacrilato-glicidilo acrilato), líquido polifuncional y resinas éteres glicidilo novolak sólidas, poliglicidil éteres y poli(β -metilglicidilo) éteres, compuestos poli(N-glicidilo) compuestos poli(S-glicidilo), resinas epoxi en las que los grupos glicidilo o β -metil glicidilo se unen a hetero átomos de diferentes tipos, éteres glicidilo de ácidos carboxílicos y ácidos policarboxílicos, monóxido de limoneno, aceite de soya epoxidado, resinas epoxi bisfenol F y bisfenol A. Ejemplos de epóxidos adecuados se

describen en el documento EP-B 2 125 713. Ejemplos adecuados de vinil éteres cicloalifáticos aromáticos o alifáticos incluyen sin limitación compuestos que tiene por lo menos uno, preferiblemente por lo menos dos, grupos vinil éter en la molécula. Ejemplos de vinil éteres incluyen sin limitación divinil éter de trietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol divinil éter, 4-hidroxibutil vinil éter, propenil éter de carbonato de propileno, dodecil vinil éter, tert butil vinil éter, tert amil vinil éter, ciclohexil vinil éter, 2-etil exil vinil éter, monovinil éter etilenglicol, monovinil éter butanediol, monovinil éter hexanediol, monovinil éter de 1,4-ciclohexanodimetanol, monovinil éter del dietilenglicol, divinil éter de etilenglicol, butilvinil éter de etilenglicol, divinil éter butano-1, 4-diol, divinil éter hexanediol, divinil éter dietilenglicol, divinil éter de trietilenglicol, metilvinil éter de trietilenglicol, divinil éter de tetraetilenglicol, divinil éter pluriol-E-200, divinil éter-290 de politetrahidrofurano, trivinil éter de trimetilolpropano, divinil éter de dipropilenglicol, vinil éter octaexilo, metilester de ácido (4-ciclohexil-metileno oxieteno)-glutárico y éster de ácido (4-butoxieteno)-iso-ftálico. Ejemplos de compuestos que contiene hidroxil incluyen sin limitación polioles poliéster tal como por ejemplo policarbollactonas o polioles de adipato poliéster, glicoles y polioles poliéter, aceite de ricino, resinas acrílicas y de vinil hidroxil funcional, ésteres de celulosa, tal como butirato acetato de celulosa, y resinas fenoxi. Ejemplos adicionales de compuestos catiónicamente curables adecuados se describen en el documento EP-B 2 125 713 y el documento EP-B 0 119 425.

Alternativamente, el aglutinante de las composiciones curables UV-Vis descrito aquí, es un aglutinante híbrido y se puede preparar a partir de una mezcla de compuestos radicalmente curables y compuestos catiónicamente curables tal como aquellos descritos aquí.

El curado UV-Vis de un monómero, oligómero o prepolímero puede requerir la presencia de uno o más fotoiniciadores y se puede realizar en una serie de formas. Como lo saben aquellos expertos en la técnica, uno o más fotoiniciadores se seleccionan de acuerdo con su espectro de absorción y se seleccionan para adaptarse al espectro de emisión de la fuente de radiación. Dependiendo de los monómeros, oligómeros o prepolímeros utilizados para preparar el aglutinante comprendido en las composiciones curables por UV-Vis descritas aquí se pueden utilizar diferentes fotoiniciadores. Ejemplos adecuados de fotoiniciadores de radicales libres son conocidos por los expertos en la técnica e incluyen sin limitación, acetofenonas, benzofenonas, alfa-aminocetonas, alfa-hidroxicetonas, óxidos fosfina y derivados de óxido fosfina y bencildimetil cetales. Ejemplos adecuados de fotoiniciadores catiónicos son conocidos por los expertos en la técnica e incluyen sin limitación sales de yodonio tal como sales de yodonio (por ejemplo sales de yodonio diarilo), oxonio (por ejemplo sales de triariloxonio) y sales de sulfonio (por ejemplo sales de triarilsulfonio). Otros ejemplos de fotoiniciadores útiles se pueden encontrar en textos estándar tal como "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", Volume III, "Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Polymerization", 2nd edition, by J. V. Crivello & K. Dietliker, edited by G. Bradley and published in 1998 by John Wiley & Sons in association with SITA Technology Limited. También puede ser ventajoso incluir un sensibilizador en conjunto con uno o más fotoiniciadores con el fin de lograr curado eficiente. Ejemplos de fotosensibilizadores adecuados incluyen sin limitación isopropil-tioxantona (ITX), 1-chloro-2-propoxy-tioxantona (CPTX), 2-cloro-tioxantona (CTX) y 2,4-dietil-tioxantona (DETX) y mezclas de los mismos. Uno o más fotoiniciadores comprendidos las composiciones curables por UV-Vis están preferiblemente presentes en una cantidad de 0.1-20% en peso, más preferiblemente 1-15% en peso, basado en el peso total de las composiciones curables por UV-Vis.

La composición (1) de revestimiento marcada descrita aquí puede comprender adicionalmente uno o más aditivos que incluyen sin limitación compuestos y materiales que se utilizan para ajustar parámetros físicos, reológicos y químicos de la composición tal como la viscosidad (por ejemplo, disolventes y surfactantes), la consistencia (por ejemplo, agentes anti sedimentación, rellenos y plastificantes), las propiedades espumantes (por ejemplo agentes antiespumantes), propiedades lubricantes (ceras), estabilizantes UV (fotosensibilizadores y fotoestabilizadores) y propiedades de adhesión, etcétera. Los aditivos descritos aquí pueden estar presentes en composiciones ópticamente variables descritas aquí en cantidades y formas conocidas en la técnica, que incluyen en la forma de los denominados nanomateriales en el que por lo menos una de las dimensiones de las partículas está en el rango de 1-1000 nm.

Como se utiliza aquí, el disolvente de la composición (1) de revestimiento marcada, en particular el disolvente de la composición del disolvente consiste de uno o más disolventes orgánicos. Ejemplos de dichos disolventes incluyen sin limitación alcoholes (por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, etoxi propanol, n-butanol, sec-butanol, tert-butanol, isobutanol, 2-etilhexil-alcohol y mezclas de los mismos); polioles (por ejemplo glicerol, 1,5-pentanediol, 1,2,6-hexanetriol y mezclas de los mismos); ésteres (por ejemplo etil acetato, acetato de n-propilo, n-butil acetato y mezclas de los mismos); carbonatos (por ejemplo dimetil carbonato, dietilcarbonato, di-n-butilcarbonato, 1,2-etilencarbonato, 1,2-propilencarbonato, 1,3-propilencarbonato y mezclas de los mismos); disolventes aromáticos (por ejemplo tolueno, xileno y mezclas de los mismos); cetonas y alcoholes cetona (por ejemplo acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona, alcohol diacetona y mezclas de los mismos); amidas (por ejemplo, dimetilformamida, dimetil acetamida y mezclas de los mismos); hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos; hidrocarburos clorados (por ejemplo, diclorometano); compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno (por ejemplo, N-metil-2-pirrolidona, 1, 3-dimetil-2-imidazolidona y mezclas de los mismos); éteres (por ejemplo dietil éter, tetrahidrofurano, dioxano y mezclas de los mismos); alquil éteres de alcohol polihídrico (por ejemplo 2-metoxietanol, 1-metoxipropan-2-ol y mezclas de los mismos); alquilen glicoles, alquilen tioglicoles, polialquilenglicoles o polialquilen tioglicoles (por ejemplo etilenglicol, polietilenglicol (por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol), propilén glicol, polipropilén glicol (por ejemplo dipropilenglicol, tripropilén glicol), butilén glicol, tiodiglicol, hexilén glicol y mezclas de los mismos); nitrilos (por ejemplo, acetonitrilo propionitrilo y mezclas de los mismos), y compuestos que contienen azufre (por ejemplo, dimetilsulfóxido, sulfolan y mezclas de los mismos). Preferiblemente, uno o más disolventes orgánicos se seleccionan del grupo que consiste de alcoholes, ésteres y mezclas de los mismos.

5 Alternativamente, la composición (1) de revestimiento marcada puede ser una composición de núcleo dual, es decir, una composición que combina por ejemplo el secado térmico y los mecanismos de curado mediante radiación. Normalmente, dicha composición es similar a la composición de curado por radiación, pero incluye una parte volátil constituida por agua o por disolvente. Estos constituyentes volátiles se evaporan primero utilizando aire caliente o secadores IR y secadores UV luego se completa el proceso de endurecimiento.

La composición (1) de revestimiento marcada puede ser particularmente una tinta indeleble, y en algunas realizaciones puede ser especialmente una tinta indeleble del tipo utilizada en relación con la tinción de billetes u otros documentos valiosos en el caso de acceso no autorizado a estos, por ejemplo, en cajeros automáticos (ATM), equipos de IBNS (sistemas inteligentes de neutralización de billetes) o equipo similar.

10 La composición (1) de revestimiento marcada puede comprender dos o más componentes (5) de composición de revestimiento marcada tal como aquellas descritas aquí.

15 En otras realizaciones, la composición (1) de revestimiento marcada se puede aplicar sobre un sustrato normalmente mediante un método de impresión seleccionado preferiblemente de offset, flexográfica, rotograbado, intaglio, inyección de tinta, tipográfica, impresión screen y combinaciones de los mismos; o alternativamente la composición (1) de revestimiento marcada se puede aplicar mediante un método seleccionado preferiblemente del grupo que consiste de barnizado, revestimiento por rodillo, centrifugado, revestimiento por cuchilla, colada, vertido, pulverizado y combinaciones de los mismos.

20 En otras realizaciones la composición (1) de revestimiento marcada se aplica a sustratos, por ejemplo, documentos, tal como billetes, otros documentos valiosos, textiles o cuero, u otros sustratos al marcado que puede ser de interés, intencionalmente con el fin de permitir su posterior autenticación a través del marcado. Las composiciones de revestimiento marcada de la presente invención se pueden luego curar opcionalmente después de su aplicación a un sustrato, por ejemplo mediante secado físico (evaporación de disolvente), curado UV, curado por rayos de electrones, termo fraguado, oxipolimerización, mediante combinaciones de los mismos, o mediante otros mecanismos de curado. Si la composición (1) de revestimiento marcada utilizada por la presente invención es una composición de tinta curables por UV, el marcador (3) se puede enlazar covalentemente al componente (2) oligomérico o polimérico de tinta sólo después de la aplicación de la tinta (1) marcada sobre el sustrato, por ejemplo, mediante un método de impresión, por ejemplo, durante el curado UV de la tinta.

30 Como el grupo funcional (3a) marcador se une covalentemente al grupo funcional (2a) de componente de composición de revestimiento respectiva para formar un componente (5) de composición de revestimiento marcada, no será extraíble a partir de la composición (1) de revestimiento marcada mediante tratamientos químicos convencionales utilizando disolventes y similares, y de acuerdo con lo anterior la marcación se mejorará sobre marcaciones convencionales en vista de la resistencia a violación. Particularmente, al utilizar el componente (5) de composición de revestimiento marcada, es decir, un etiquetado polimérico u oligomérico, la presente invención evita la remoción indeseable del marcador del sustrato recubierto o impreso mediante procesos de lavado o extracción. Dicha resistencia a los procesos de lavado y extracción se requiere para tintas de seguridad, en particular para tintas indelebles que pueden estar sujetas a intentos de remoción después de robo.

En los términos de la presente invención, el componente (5) no extraíble marcado se considera no es extraíble si cumple uno de los siguientes criterios (A) y (B) descritos adelante.

40 Criterio (A): el componente (5) no extraíble marcado se considera que no es extraíble si muestra una solubilidad (a 25°C) de menos de 0.1 mg por ml de disolvente, preferiblemente menos de 0.05 mg por ml de disolvente, más preferiblemente menos de 0.03 mg por ml de disolvente o incluso menos de 0.01 mg por ml de disolvente. Preferiblemente, el componente (5) de composición e revestimiento marcada no es extraíble en por los menos los siguientes disolventes

(A1) cada uno de agua, metanol, etanol, acetato de etilo, acetona y tolueno,

45 más preferiblemente en

(A2) cada uno de agua, metanol, etanol, acetato de etilo, dimetilformamida, acetona, cloroformo, tricloroetileno, turpentina, xileno, tolueno y trementina artificial (un destilado de petróleo también conocido como "trementina mineral" en los Estados Unidos),

e incluso más preferiblemente en

50 (A3) cada uno de los siguientes solventes:

agua,

solución de hipoclorito de sodio acuosa (1 mol/l),

metanol,

- etanol,
acetato de etilo,
dimetilformamida,
acetona,
5 cloroformo,
tricloroetileno,
percloroetileno,
turpentina,
xileno,
10 tolueno,
trementina blanca (un destilado de petróleo también conocido como “trementina mineral” en los Estados Unidos),
polietilenglicol,
ácido acético acuoso (1 mol/l)
ácido clorhídrico acuoso (1 mol/l)
15 ácido sulfúrico acuoso (1 mol/l)
hidróxido de sodio acuoso (1 mol/l), y
amonio acuoso (1 mol/l).

El criterio (B) se definirá adelante.

- 20 Debido a la resistencia de las actuales composiciones para procesos de extracción y lavado, los procedimientos de autenticación convencionales se basan en dichos tratamientos químicos para extraer el marcador para que el propósito de su autenticación no sea más útil para autenticar las composiciones de marcado de acuerdo con la presente invención.

Por lo tanto la presente invención proporciona adicionalmente un método para autenticar una composición (1) de revestimiento marcada descrita aquí y que se aplica a un sustrato, cuyo método comprende las etapas de

- 25 (S100) recolectar una muestra de la composición (1) del sustrato para obtener una muestra recolectada;
(S200) someter la muestra recolectada a condiciones de fermentación química inducidas térmicamente para obtener productos químicos de fragmentación derivados de la unidad formada de por lo menos un grupo funcional (3a) marcador y el grupo (4) ligador covalente unidos covalentemente al grupo funcional (2a) polimérico y oligomérico;
(S300) analizar los productos químicos de la fragmentación de muestra química; y
30 (S400) autenticar la composición (1) al comparar estos productos químicos con una o más sustancias de referencia.

La figura 2 ilustra en la forma de un diagrama de flujo las etapas principales del método actual de autenticación de una composición de revestimiento marcada de la figura 1 que se aplica a un sustrato, tal como un billete.

En la figura 2, la etapa (S100) significa recolectar una muestra de la composición (1) (por ejemplo tinta) del sustrato para obtener una muestra recolectada.

- 35 La etapa (S200) representa someter la muestra recolectada a condiciones de fragmentación química térmicamente inducidas para obtener productos químicos de fragmentación derivados de la unidad formada de por lo menos un grupo funcional (3a) marcador y el grupo (4) ligador unido covalentemente al grupo funcional (2a) polimérico y oligomérico;

La etapa (S210) opcional representa la modificación química del marcador (3) y/o otros productos químicos de la fragmentación química inducida térmicamente durante la etapa (S200).

- 40 La etapa (S220) opcional representa acumular el marcador (3), y/o los productos químicos obtenidos en la fragmentación química (S200) y/o modificación (S210) en unos medios de acumulación antes de la etapa (S300).

Las etapas (S300) y (S400) representan las mediciones indicadas anteriormente.

En la primera etapa (S100) se recolecta una composición de revestimiento marcada de un sustrato, por ejemplo mediante un bisturí u otras herramientas, preferiblemente mediante herramientas que son adecuadas para extraer cantidades mínimas de la composición de revestimiento marcada sin dañar (sustancialmente) o destruir el sustrato, por ejemplo, el billete.

5 Luego en la segunda etapa (S200) la muestra recolectada se fragmenta químicamente al someterla a condiciones de fragmentación química inducida térmicamente. La fragmentación química puede producir preferiblemente grupos funcionales derivados el grupo funcional (2a) de componente de composición de revestimiento polimérico u oligomérico, el componente (5) de composición de revestimiento marcado, el grupo funcional (3a) de marcador y/o el componente (6) de composición de revestimiento adicional.

10 El método para etiquetar (marcar) el componente (2) de tinta polimérico u oligomérico se basa en un proceso utilizado generalmente para la síntesis de barnices, resinas u otros componentes de tinta. Por ejemplo, el marcador (3) se puede unir normalmente covalentemente al aglutinante, resina o componente de barniz, a través de por ejemplo poliadición o una reacción de policondensación, por ejemplo normalmente una condensación éster o una transesterificación. La condensación éster o transesterificación normalmente implica hacer reaccionar juntos polialcoholes, poliácidos o anhídridos, ácidos carboxílicos insaturados y opcionalmente diisocianatos, con el fin de obtener una resina pegajosa no solidificante.

15 Bajo las condiciones de fragmentación química inducidas térmicamente, el marcador (3) se libera en un proceso que es el proceso inverso al proceso de unión covalente del marcador (3) al componente (2) de tinta. Sin embargo, en cambio de que el marcador (3) propiamente dicho, alternativamente también se puede liberar un derivado característico o fragmento del marcador como un resultado de la etapa de fragmentación química (S200).

El proceso de fragmentación químico térmicamente inducido permite identificar selectivamente marcadores (3) que han sido injertados en uno o más componentes (2) de tinta. Los marcadores son de esta manera no extraíbles con métodos de lavado convencional, por ejemplo, como aquellos utilizados comúnmente por ladrones que rompen un cajero automático, en el caso de tintas indelebles.

25 De acuerdo con realizaciones preferidas de la invención, la fragmentación química inducida térmicamente se realiza mediante un tratamiento de pirólisis. Más preferiblemente, el tratamiento de pirólisis en la unidad de pirólisis de un aparato PY-GC-MS combinado. O alternativamente, la unidad de pirólisis se acopla directamente a un espectrómetro de masa. Los tratamientos de pirólisis se realizan normalmente a una temperatura en el rango de 300-800°C, preferiblemente de 300-600°C, más preferiblemente de 400-600°C y aún más preferiblemente de 450-570°C. El último rango se ha utilizado para los ejemplos descritos adelante. Normalmente, los tratamientos de pirólisis dura unos pocos segundos (por ejemplo pirólisis rápida o pirólisis de punto de Curie) hasta pocos minutos, por ejemplo, normalmente durante 2 minutos (por ejemplo pirólisis del horno).

30 En algunas realizaciones las concentraciones marcadoras se seleccionan de tal manera que (las concentraciones preferibles ya se proporcionaron anteriormente) el componente (5) de tinta marcada no modifica la tinta o las características físicas de composición de revestimiento, y, al mismo tiempo, dicho marcador permanece detectable mediante métodos forenses, en particular mediante métodos GC-MS. La concentración mínima del marcador depende del límite de detección del método o equipo analítico forense utilizado, en particular en el límite de detección más bajo del detector espectrómetro de masa.

35 Por esta razón, en la presente invención, el término "no extraíble", como una alternativa a la definición proporcionada anteriormente, significa preferiblemente que si se extrae una muestra especificada de un sustrato sometido a ataques químicos utilizados para intentos de extracción y que comprenden la composición (1) de revestimiento marcada, el grupo funcional (3a) marcador o los productos químicos que resultan de la fragmentación química del componente (5) de composición de revestimiento marcada se puede aún detectar y autenticar mediante el método de la presente invención. Esto, a su vez, significa que no puede se pueden detectar estas estructuras en el líquido de extracción utilizado en la prueba de extracción que se denomina aquí como criterio B. Esta prueba de extracción es como sigue.

Criterio (B): en la presente invención, la capacidad de no extracción preferible del componente (5) en los términos definidos como criterio (B) se determina como sigue. El componente (5) de la composición de revestimiento marcada se considera que no tiene capacidad extraíble por un disolvente dado si pasa siguiente la prueba:

40 i) Muestras de pruebas del sustrato que lleva la composición de revestimiento marcada, por ejemplo, una tinta indeleble se sumerge (y se dejan reposar) a temperatura ambiente (25°C) durante 24 horas en el disolvente seleccionado. La cantidad de disolvente utilizado es 1 ml por 100 µg del componente (5) de composición de revestimiento marcada contenida en el revestimiento. Luego la muestra de prueba se enjuaga con la misma cantidad de disolvente orgánico que se utiliza para la prueba, o la misma cantidad de agua, si se ha utilizado agua o una solución acuosa diluida, seguido por secado.

45 ii) Se extrae una muestra de 100 µg de la muestra seca obtenida como se describió anteriormente (es decir, de una muestra de prueba del sustrato que lleva la composición marcada que se ha sido sometido a extracción, enjuague y secado) luego se somete a un análisis PY-GC-MS combinado bajo las siguientes condiciones. La muestra seca se somete luego a análisis PY-GC-MS combinado (utilizando un EA-CG-02, GC-Agilent serie 6890 equipado con un

ES 2 621 391 T3

módulo de pirólisis, Double-Shot Pyrolyser PY-2020iD de Frontier Lab with con un automuestreador AS-1020E, y acoplado con un espectrómetro MS Agilent 5973) al realizar pirólisis durante 2 minutos a varias temperaturas entre 400°C y 570°C, dependiendo de las muestras, y analizando los productos mediante GC-MS.

5 El límite de detección fue de aproximadamente 25 ppm en el modo de corriente de ion total (TIC) y aproximadamente 11 ppm en el modo de monitorización de iones seleccionado (SIM) del analizados MS. Los ppm se basan en la cantidad de muestras total suministrada al análisis PY-GC-MS).

10 Si, después de haber sometido la muestra de prueba al procedimiento de extracción anterior, las muestras de prueba aun permiten detectar el componente (5) de composición de revestimiento marcada, específicamente el grupo funcional (3a) marcador del mismo, el componente de (5) de composición de revestimiento marcada se considera no extraíbles mediante el disolvente utilizado.

Preferiblemente, el componente (5) de composición de revestimiento marcada actual no es extraíble bajo las anteriores condiciones en por lo menos los siguientes disolventes

(B1) cada uno de agua, metanol, etanol, acetato de etilo, acetona y tolueno;

más preferiblemente en

15 (B2) cada uno de agua, metanol, etanol, acetato de etilo, dimetilformamida, acetona, cloroformo, tricloroetileno, turpentina, xileno, tolueno y trementina artificial (un destilado de petróleo también conocido como "trementina mineral" en los Estados Unidos);

e incluso más preferiblemente en

(B3) cada uno de los siguientes disolventes:

20 agua,

solución de hipoclorito de sodio acuosa (1 mol/l),

metanol,

etanol,

acetato de etilo,

25 dimetilformamida,

acetona,

cloroformo,

tricloroetileno,

percloroetileno,

30 turpentina,

xileno,

tolueno,

trementina artificial (un destilado de petróleo también conocido como "trementina mineral" en los Estados Unidos),

polietilenglicol,

35 ácido acético acuoso (1 mol/l)

ácido clorhídrico acuoso (1 mol/l)

ácido sulfúrico acuoso (1 mol/l)

hidróxido de sodio acuoso (1 mol/l), y

amonio acuoso (1 mol/l).

40 El componente (5) no extraíble marcado actual cumple por lo menos uno de los actuales criterios (A1) y (B1), preferiblemente (A1) y (B1). Adicionalmente se prefiere que cumpla por lo menos uno de los criterios actuales (A2) y (B2), preferiblemente ambos, e incluso adicionalmente se prefiere que cumpla por lo menos uno de los actuales criterios (A3) y (B3), preferiblemente ambos.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, los productos químicos de la etapa (S200) de fragmentación química se analizan luego para determinar el marcador (3), el grupo funcional (3a) marcador o los productos químicos que resultan de la fragmentación química del componente (5) de composición de revestimiento marcada en la etapa (S300) sin ningún tratamiento físico o químico anterior más allá de la etapa (S200) de fragmentación.

Sin embargo, alternativamente, por ejemplo cuando el proceso de la figura 2 se utiliza para propósitos forenses, los productos químicos de las fragmentaciones química inducidas térmicamente también se pueden modificar químicamente antes de la etapa (S300) de análisis en una etapa (S210) de derivación química opcional, en particular durante la etapa (S200) de pirólisis. Por ejemplo, si el marcador da una respuesta analítica débil, por ejemplo, una señal débil no identificada fácilmente en el espectro GC, por ejemplo, una señal que no se puede distinguir fácilmente del ruido del aparato, el marcador se puede modificar químicamente a un derivado con una respuesta analítica más fuerte. La modificación química del marcador se realiza en una tinta (1) de muestra como una parte del proceso de identificación de la figura 2. Dicho proceso se conoce en la técnica y se ha descrito, por ejemplo, en the Handbook of Derivatives for Chromatography, 2nd edition, 1993, Edt Karl Blau & John M Halket, John Wiley & Sons, or in Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 61 (2001), 3-34.

Adicionalmente o alternativamente, cuando el marcador sólo proporciona una respuesta analítica débil, el aparato analítico también puede opcionalmente comprender un dispositivo de atrapamiento. El dispositivo de atrapamiento puede consistir en unos medios de acumulación, en el que el marcador (3) y los productos químicos de la fragmentación química térmicamente inducida o de la derivación química se acumulan en una etapa S220 antes de ser inyectado en el aparato GC-MS para la etapa (S300) de análisis posterior. O alternativamente los productos químicos de la fragmentación química térmicamente inducida o de la derivación química se acumulan en una etapa S220 en la cabeza de columna GC

Cuando una señal del marcador se mejora, por ejemplo mediante modificación química a un derivado con una respuesta analítica más fuerte, o mediante inserción de un dispositivo atrapador en el aparato analítico, la concentración del marcador en la tinta marcada se puede reducir incluso por debajo de un límite de concentración de masa inferior proporcionado anteriormente, es decir, por debajo de 0.001% respectivamente 0.01%.

Finalmente, una vez el marcador (3) se ha determinado en la etapa S300 análisis, en la etapa S400 la autenticación de la composición de revestimiento marcada a través de su marcador se completa al comparar sus productos químicos, es decir, el marcador determinado o en el caso de múltiples marcadores diferentes los marcadores determinados, para una o más sustancias de referencia.

Entonces en una etapa (S300) adicional, los productos químicos de fragmentación química de muestra se analizan, preferiblemente al utilizar cromatografía de gas (GC) para separar diferentes productos de fragmentación de muestra y un espectrómetro de masa (MS) para identificar uno o más de estos productos. Más preferiblemente, se utiliza un espectrómetro de cromatografía de masa pirólisis de gas combinado (PY-GC-MS) para realizar las etapas de presentar dicha muestra recolectada de la composición (1) de revestimiento marcada para inducir térmicamente a condiciones de fragmentación química y de analizar los productos de la fragmentación de muestra.

De acuerdo con lo anterior, el método de autenticación de acuerdo con el tercer aspecto de la presente invención permite la autenticación eficaz y efectiva de las composiciones (1) de revestimiento marcadas de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención respectivamente y los marcadores de los mismos, cuando se aplica sobre un sustrato de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, en donde pueden fallar los métodos de autenticación convencional, que normalmente se basan en una extracción química del marcador. Particularmente, los métodos permiten la autenticación sin dañar sustancialmente o incluso destruir el sustrato al cual se aplica la composición de revestimiento marcada. También, a diferencia de los métodos convencionales, el método de autenticación de acuerdo con la presente invención sólo necesita cantidades mínimas de una composición de revestimiento marcada como una muestra que se va a autenticar.

Ejemplos

Para los propósitos de ilustración adicional de la presente invención, en los siguientes dos ejemplos de resultados alcanzados con el método de autenticación descrito aquí se proporciona:

La figura 3 muestra resultados de ejemplo en la forma de un cromatograma GC y el espectro MS de un marcador tal como, por ejemplo, la sustancia de referencia de acuerdo con la etapa (S400) de la figura 2, a saber, un cromatograma GC y un espectro MS del marcador de anhídrido 4-fluoro ftálico (FPA) utilizado para el marcado (etiquetado) de una tinta (como se describe en la sección de ejemplo adelante). El cromatograma GC muestra el tiempo de retención característico de los FPA. El espectro MS muestra el patrón de picos de masa característicos de FPA, con el pico molecular de FPA en 166 y el pico en 122 corresponde a la pérdida de un fragmento de dióxido de carbono.

La figura 4 muestra como ejemplo adicional resultados del cromatograma de ion individual de una tinta no marcada (cromatograma superior) y el cromatograma de ion individual correspondiente de una tinta etiquetada con FPA (cromatograma inferior). En el cromatograma inferior, el pico característico de FPA en el tiempo de retención de 12.210 es visible indicando la presencia del etiquetado en la tinta correspondiente.

La figura 5 muestra como un resultado de ejemplo adicional del cromatograma de ion individual correspondiente de una tinta etiquetada con FPA (iguales cromatogramas que en la figura 4 cromatograma inferior). El pico característico del FPA en el tiempo de retención de 12.210 es indicador visible de la presencia de etiquetado en la tinta correspondiente. El espectro MS del pico característico de FPA en el tiempo de retención de 12.210 muestra el patrón de pico de masa característico del FPA, con el pico molecular de FPA en 166 y un pico en 122, como se ve en el espectro MS de la sustancia de referencia en la figura 3.

Procedimiento general para muestreo de tinta etiquetada (marcada).

Se realizan todos los análisis con la cantidad mínima de tinta marcada que el límite de detección más bajo del aparato GC-MS permitido.

Se utilizan técnicas micro-destructivas por ejemplo en el análisis de muestras arqueológicas o artísticas. El micromuestreo gentil con una cuchilla de bisturí pequeño permite extraer la muestra de tinta, en tal forma que el área extraída no se puede discernir a simple vista. El tamaño de los fragmentos de tinta obtenidos con esta técnica está comprendido en el rango de aproximadamente 100 µg de sustancia, que corresponde a la cantidad necesaria para la detección del etiquetado. Las muestras se colocan directamente en la unidad de pirólisis del aparato PY-GC-MS sin ningún tratamiento adicional.

Instrumentación: Aparatos PY-GC-MS:

El instrumento utilizado para el análisis de las muestras de tinta fue un EA-GC-02, GC Agilent serie 6890 equipado con un módulo de pirólisis, un Double-Shot Pyrolyser PY-2020iD de Frontier Lab con un automuestreador AS-1020E, y acoplado con un espectrómetro MS Agilent 5973. La unidad de pirólisis fue un sistema Double-Shot Pyrolyser PY-2020iD de Frontier Lab.

Se realizaron tratamientos de pirólisis durante 2 minutos a diversas temperaturas entre 400°C y 570°C dependiendo de las muestras.

Las muestras se analizaron luego en el aparato de GC-MS.

a) Ejemplo comparativo (véase figura 3):

Preparación de un barniz intaglio mezclado con el etiquetado (etiquetado mezclado pero no unido covalentemente)

Con el fin de probar la unión covalente del etiquetado, se prepara un ejemplo comparativo en el que mezcla el etiquetado, pero no reacciona, con otros componentes de barniz:

Síntesis del componente de tinta no etiquetado y mezcla con el anhídrido 4-fluoro ftálico (FPA):

1. Una mezcla de un ácido graso (63 partes), glicerina (12 partes), un poliol (11 partes) y anhídrido ftálico (13.6 partes) se calienta bajo atmósfera inerte hasta reflujo durante 5 horas. La mezcla se evapora bajo vacío para eliminar agua, produciendo un barniz claro V-1.

2. Se agrega un diisocianato (9 partes) a la mezcla (48 partes) del barniz V-1 claro en N-undecano. Se agrega un catalizador de circonio (0.1 partes) y la mezcla se calienta a 125°C durante 2 horas, produciendo un aceite amarillo pálido (V-1A).

El etiquetado (marcador) anhídrido 4-fluoro ftálico (0.6 partes) se mezcla con este aceite produciendo el barniz V-2 (V-2 es el componente tinta no etiquetado mezclado con el etiquetado FPA).

b) Ejemplo (véase figura 4):

Etiquetado de un barniz V-4 intaglio con anhídrido 4-fluoro ftálico (FPA) (etiquetado)

Síntesis de un componente de tinta etiquetado:

1. Una mezcla de un ácido graso (63 partes) (el mismo ácido graso que para V1) glicerina (12 partes), un poliol (11 partes) (algunos polioles para V1), anhídrido ftálico (13 partes) y anhídrido 4-fluoro ftálico FPA (0.6 partes) se calientan bajo atmósfera inerte hasta reflujo durante 5 horas. La mezcla se evapora bajo vacío para eliminar agua, produciendo un barniz claro V-3.

2. Se agrega un diisocianato (9 partes) (igual que el diisocianato para V1) al barniz claro V-3 (48 partes) en N-undecano. Se agrega un catalizador de circonio (0.1 partes) y la mezcla se calienta a 125°C durante 2 horas produciendo un barniz amarillo pálido V-4 (V-4 es el componente de tinta etiquetado, el etiquetado se une covalentemente).

c) Análisis GPC de los barnices V-2 y V-4.

Se analizan los barnices V-2 y V-4 mediante GPC:

Cada barniz se particiona en 2 fracciones, F1 y F2. El peso molecular promedio de la fracción se calcula en función del método usual que utiliza los estándares de poliestireno GPC.

La fracción F1 corresponde al compuesto polimérico (peso molecular promedio Pm aproximadamente ~63'000 Da); la fracción F2 corresponde a los compuestos con peso molecular por debajo de 500 Da.

5 d) Análisis PY-GC-MS de barnices V-2 y V-4 particionados

Se analizan barnices V-2 V-4 particionados con PY-GC-MS: las fracciones F1 y F2 de cada barniz V-2 y V-4 se pirolisan y analizan mediante GC-MS. Se revisa la presencia del pico característico del FPA etiquetado en espectrogramas MS de diversas fracciones

Detección de etiquetado en espectro GC-MS	F1	F2
Barniz V-2 (barniz no etiquetado mezclado con FPA)	Negativo	Positivo
Barniz V-4 (Barniz etiquetado)	Positivo	Negativo

10 e) Preparación de una composición I-1 de tinta intaglio marcada que comprende el barniz V-4:

Componente	Partes por peso (g)
Componente V-4 de tinta etiquetada	13.5
Aglutinante	28
Cera	7.3
Relleno	38.7
Pigmento	8
Secador	2.5
Disolvente	2

Se prepara un ejemplo comparativo de una tinta I-2 etiquetada al sustituir el componente V-4 de tinta mediante el componente V-1A de tinta en la anterior formulación.

f) Imprimir con tintas I-1 e I-2 intaglio.

15 Las tintas I-1 e I-2 se imprimen sobre sustratos (billetes) mediante impresión intaglio como se conoce en la técnica.

g) Muestreo y análisis

Se rapas una muestra de cada tinta I-1 e I-2 impresa con un bisturí y se analiza mediante PY-GC-MS. Se revisa la presencia de pico característico del etiquetado FPA en el espectrograma MS: el pico característico de etiquetado se encuentra en la muestra I-1 de tinta, pero no en la tinta I-2.

REIVINDICACIONES

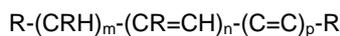
1. Una composición, que es una composición (1) de revestimiento marcada, que comprende

(i) un componente (5) no extraíble marcado que comprende un grupo funcional (2a) polimérico u oligomérico y por lo menos un grupo funcional (3a) marcador unido al grupo funcional (2a) a través de un grupo (4) ligador covalentes; o

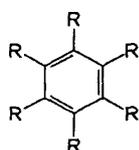
5 (ii) un componente (2) polimérico u oligomérico y por lo menos un marcador (3) que comprende un grupo funcional (3a) marcador y un grupo capaz de formar un grupo (4) ligador para obtener el componente (5) luego de curar la composición (1);

en el que la cantidad del grupo funcional (3a) marcador, basado en la composición (1), tiene 0.001-1% en peso; y

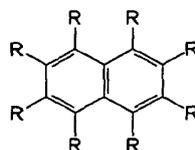
10 en el que el grupo funcional derivado del marcador (3) y que comprende el grupo funcional (3a) marcador y el grupo (4) ligador covalente se seleccionan de



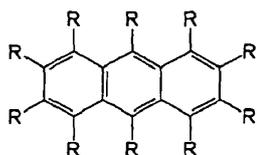
(I)



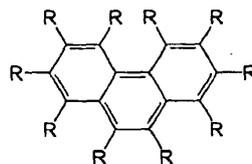
(II)



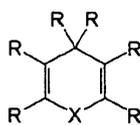
(IIa)



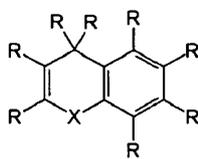
(IIb)



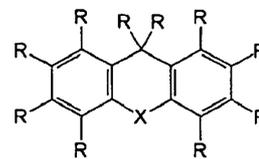
(IIc)



(IIIa)

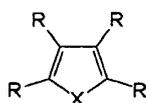


(IIIb)

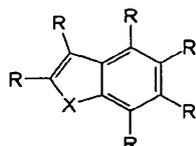


(IIIc)

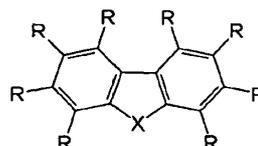
15



(IIIId)



(IIIe)

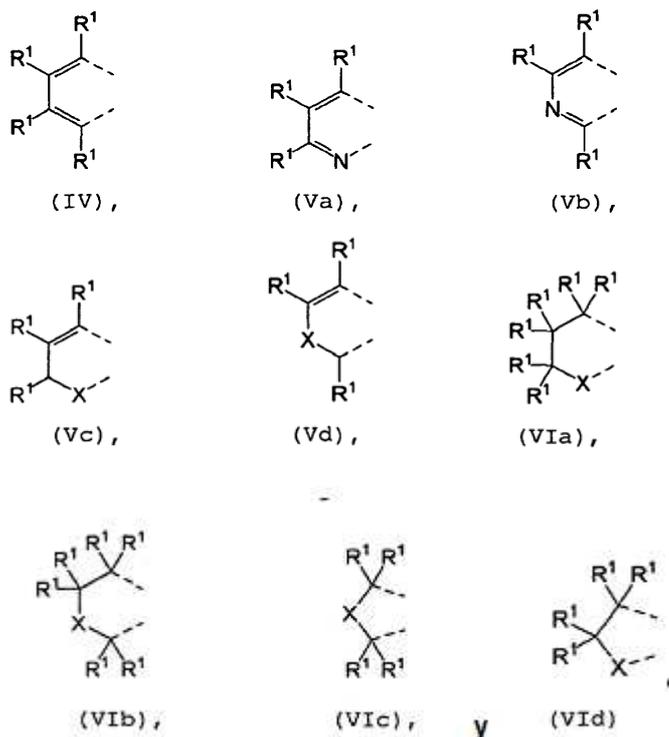


(IIIIf)

en el que

20 R cada uno se selecciona independientemente de H, D (deuterio), T (tritio), alquilo C₁₋₁₈, alqueno C₁₋₁₈, alquino C₁₋₁₈, cicloalquilo C₃₋₁₂, cicloalqueno C₃₋₁₂, heterocicloalquilo C₁₋₁₂, aralquilo C₇₋₁₂, Hal, CH₂Hal, CHHal₂, CHal₃, CN, CXXR², OR², SR², NR²R³, -N=N-Ar, =N-NR²Ar, SiR⁴R⁵R⁶, X-P(X) (XR²) (XR³), P (X) (XR²) (XR³), SOR², SO₂R², fenilo sustituido con 1-3 grupos R² diferentes de H o un grupo heteroaromático de 5-8 miembros que tiene por lo menos uno de O, S, N, NH, y N (alquilo C₁₋₁₈) en el anillo;

o dos grupos R adyacentes separados por 2 o 3 átomos de carbono que juntos forman un grupo funcional seleccionado de



5 R^1 cada uno se selecciona independientemente de H, D (deuterio), T (tritio), alquilo C_{1-18} , Hal, CH_2Hal , $CHHal_2$, $CHAl_3$, CN, $CXXR^2$, OR^2 , SR^2 , NR^2R^3 , $SiR^4R^5R^6$, P (X) (XR^2) (XR^3) , X-P(X) (XR^2) (XR^3) , SOR^2 , SO_2R^2 ;

o en fórmulas (VIa)-(VIId) dos grupos geminales R^1 , junto con el átomo de carbono al que se unen, cada uno independientemente es C=O, C=NR² o C=S;

10 R^2 , R^3 cada uno se selecciona independiente de H, D (deuterio), alquilo C_{1-18} , alqueno C_{1-18} , alquino C_{1-18} , cicloalquilo C_{3-12} , cicloalqueno C_{3-12} , heterocicloalquilo C_{1-12} , aralquilo C_{7-12} , CH_2Hal , $CHHal_2$, $CHAl_3$, $SiR^4R^5R^6$, fenilo y un grupo heteroaromático de 5-8 miembros que tiene por lo menos uno de O, S, N, NH, y N (alquilo C_{1-18}) en el anillo;

R^4 , R^5 y R^6 cada uno se seleccionan independientemente de alquilo C_{1-18} , O (alquilo C_{1-18}) y N (alquilo C_{1-18});

Hal es F, Cl, Br o I;

Ar es un grupo aromático;

X es O, NH, N (alquilo C_{1-18}) o S; y

15 m, n, p cada uno es un número en el rango de 0-20; y

(i) por lo menos uno, preferiblemente uno a cuatro, y más preferiblemente uno o dos grupos R son un grupo (4) de ligador covalente que enlaza el grupo funcional (3a) marcador al grupo funcional (2a) oligomérico o polimérico, y cada uno se selecciona independientemente de un enlace, (3a)-COO-(2a), (3a)-CONR²-(2a), (3a)-O-CO-O-(2a), (3a)-O-CO-NR²-(2a), (3a)-NH-CO-NR²-(2a), (3a)-O-(2a), (3a)-S-(2a) o (3a)-NR²-(2a), en el que (3a) y (2a) indican las posiciones del grupo funcional (3a) marcador y el grupo funcional (2a) oligomérico o polimérico, respectivamente; y

20 (ii) por lo menos uno de R o R² que no es un grupo (4) de ligador covalente no es H; y

en el que la composición (1) de revestimiento marcada se selecciona de

- una composición de secado oxidativa que comprende

25 un oligómero o un polímero que comprende residuos de ácidos grasos insaturados, residuos de ácidos grasos saturados o mezclas de los mismos; o

una resina seleccionada de resinas alquido, polímeros de vinilo, resinas de poliuretano, resinas hiper-ramificadas, resinas maleicas modificadas con rosina, resinas terpeno, resinas de nitrocelulosa, poliolefinas, poliamidas, resinas acrílicas y mezclas de las mismas;

- 5 - una composición de secado térmico que comprende una resina seleccionada de resinas de poliéster, resinas de poliéter, polímeros de cloruro de vinilo y copolímeros a base de cloruro de vinilo, resinas de nitrocelulosa, resinas de acetopropionato o acetobutirato de celulosa, resinas maleicas, poliamidas, poliolefinas, resinas de poliuretano, resinas de poliuretano funcionalizadas, resinas de alquido poliuretano, resinas de poliuretano (met) acrilato, resinas de uretano-(met) acrílicas, resinas de estireno (met) acrilato y mezclas de las mismas;
- una composición curable UV-VIS- que comprende uno o más compuestos seleccionados de (met) acrilatos oligoméricos, vinil éteres, propenil éteres, éteres cíclicos, oxenatos, tetrahidrofuranos, lactonas, tioéteres cíclicos, vinilo y propenil tioéteres, compuestos que contienen hidroxilo y mezclas de los mismos; y
- una combinación de los mismos.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, en el que está presente un grupo funcional (3a) marcador.
3. La composición de la reivindicación 1, en el que están presentes dos o más grupos funcionales (3a) marcador, y preferiblemente una relación molecular definida
4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el grupo funcional (2a) es un componente de resina o un componente de barniz.
- 15 5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprender adicionalmente uno o más componentes (6) adicionales seleccionado de pigmentos, tintes, compuestos luminiscentes, aceites, resinas, disolventes, diluyentes reactivos, plastificantes, ceras, rellenos, secadores, antioxidantes, surfactantes, agentes desespumantes, catalizadores, estabilizantes de UV y fotoiniciadores.
6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que es una tinta marcada.
- 20 7. La composición de la reivindicación 6, que es una tinta indeleble.
8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende dos o más diferentes componentes (5) no extraíbles marcados.
9. Un artículo, que comprende un sustrato al que se aplica una composición (1) de cualquiera de las reivindicaciones precedentes y que comprende un componente (5) no extraíble marcado.
- 25 10. El artículo de la reivindicación 9, en el que el sustrato es un billete o un documento valioso y la composición (1) está impresa en el sustrato.
11. Un método para preparar el artículo de las reivindicaciones 9 o 10, que comprende aplicar la composición (1) de cualquiera de las reivindicaciones 1-8 sobre un sustrato mediante un método de impresión, seleccionado de offset, flexografico, rotograbado, intaglio, inyección de tinta, tipográfico, impresión de screen y combinaciones de los mismo, o
- 30 mediante un método de barnizado, revestimiento por rodillos, centrifugación, revestimiento por cuchilla, colada, vertido, pulverización y combinaciones de los mismos.
12. Un método de autenticación de una composición (1) de cualquiera de las reivindicaciones 1-8 presente en un artículo de la reivindicación 9 o 10, que comprende las etapas de
- (S100) recolectar muestra de la composición (1) del sustrato para obtener una muestra recolectada;
- 35 (S200) someter la muestra recolectada a condiciones de fragmentación química inducida térmicamente para obtener productos de fragmentación química derivados de la unidad formada de por lo menos un grupo funcional (3a) marcador y el grupo (4) ligador covalente unido covalentemente al grupo funcional (2a) polimérico u oligomérico;
- (S300) analizar los productos químicos de la fragmentación de la muestra química; y
- (S400) autenticar la composición (1) a comparar estos productos químicos con una o más sustancias de referencia.
- 40 13. El método de la reivindicación 12, en el que la etapa (S200) comprende pirólisis de la muestra recolectada a una temperatura de 300-600°C y preferiblemente 450-570°C.
14. El método de la reivindicación 12 o 13, en el que los productos químicos de la fragmentación química se someten a modificación química (S210) durante la etapa (S200).
- 45 15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12-14, que comprende adicionalmente una etapa (S220) de acumular el marcador (3) y/o los productos químicos obtenidos en la fragmentación (S200) química y/o modificación (S210) en unos medios de acumulación antes de la etapa (S300).
16. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12-15, en el que la etapa (S300) de cromatografía de gases (GC) se utiliza para separar diferentes productos de la fragmentación de muestra, y se utiliza espectrometría de masa (MS) para identificar una o más de estos productos.

17. El método de la reivindicación 16, en el que un espectrómetro de cromatografía de masa de gas de pirólisis, PY-GC-MS, se utiliza para realizar las etapas (S200) y (S300).

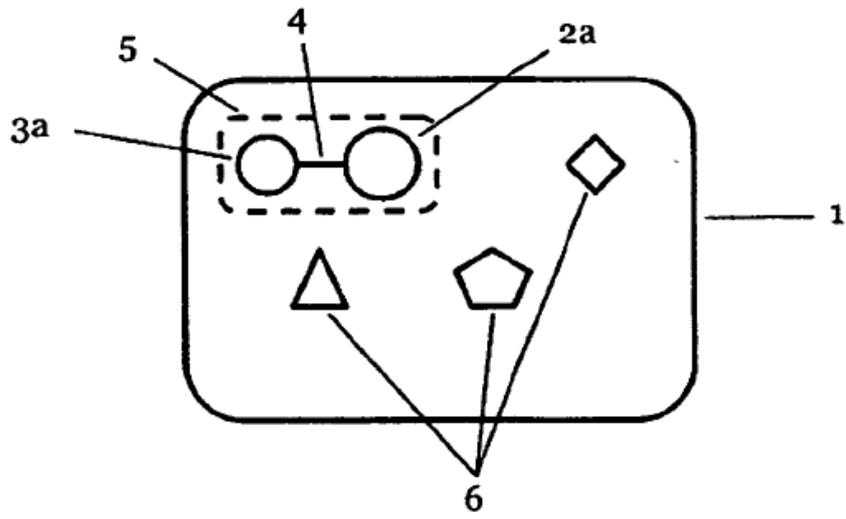


Figura 1

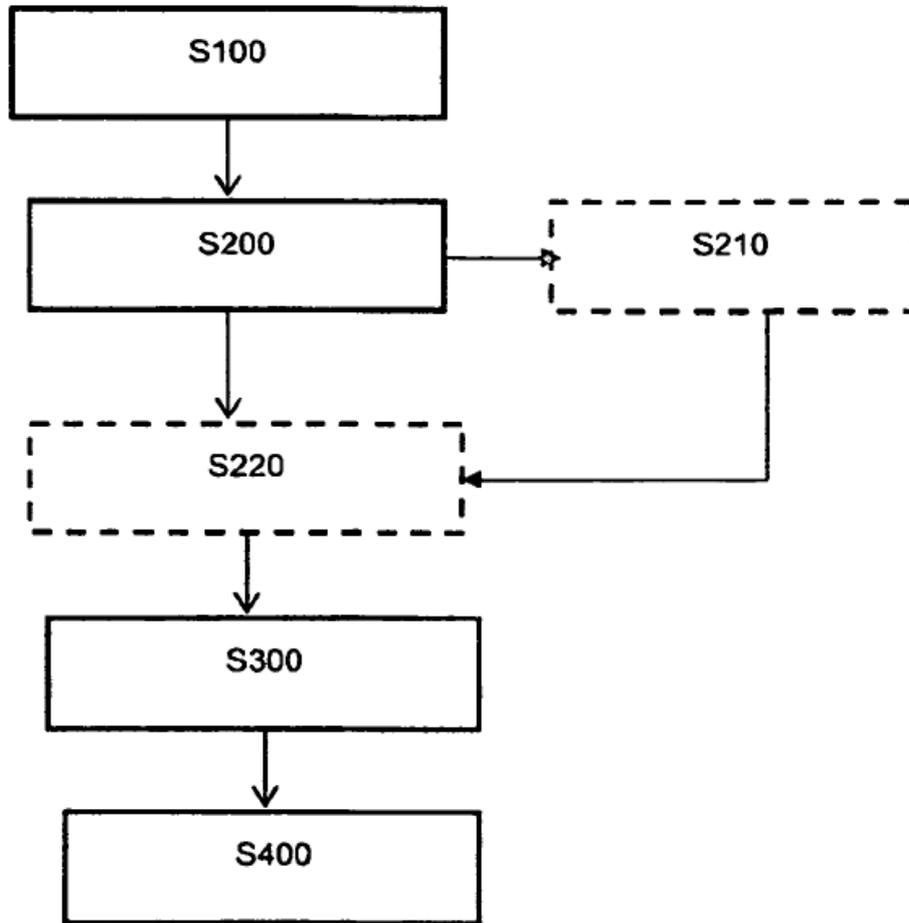


Figura 2

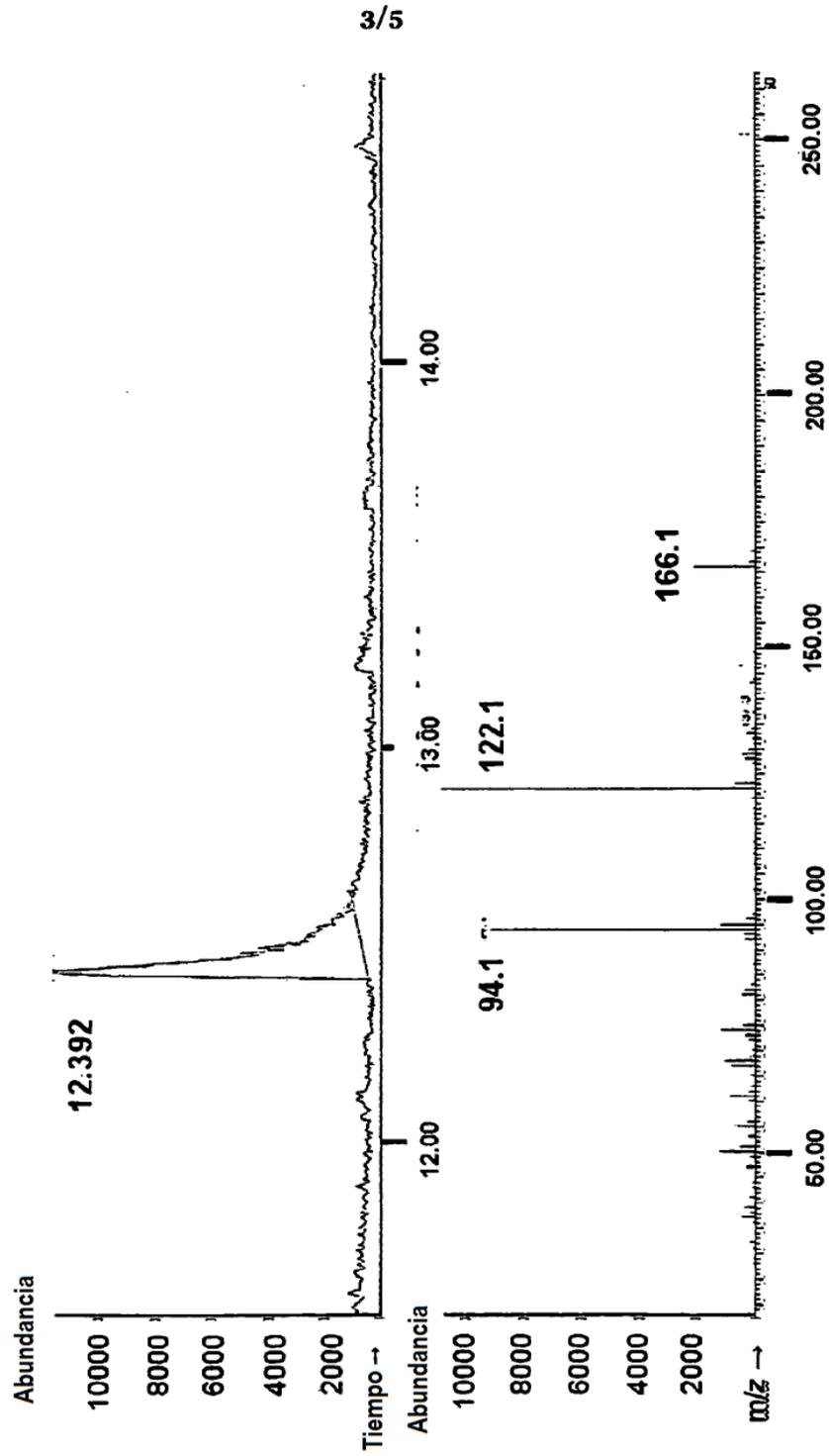


Figura 3

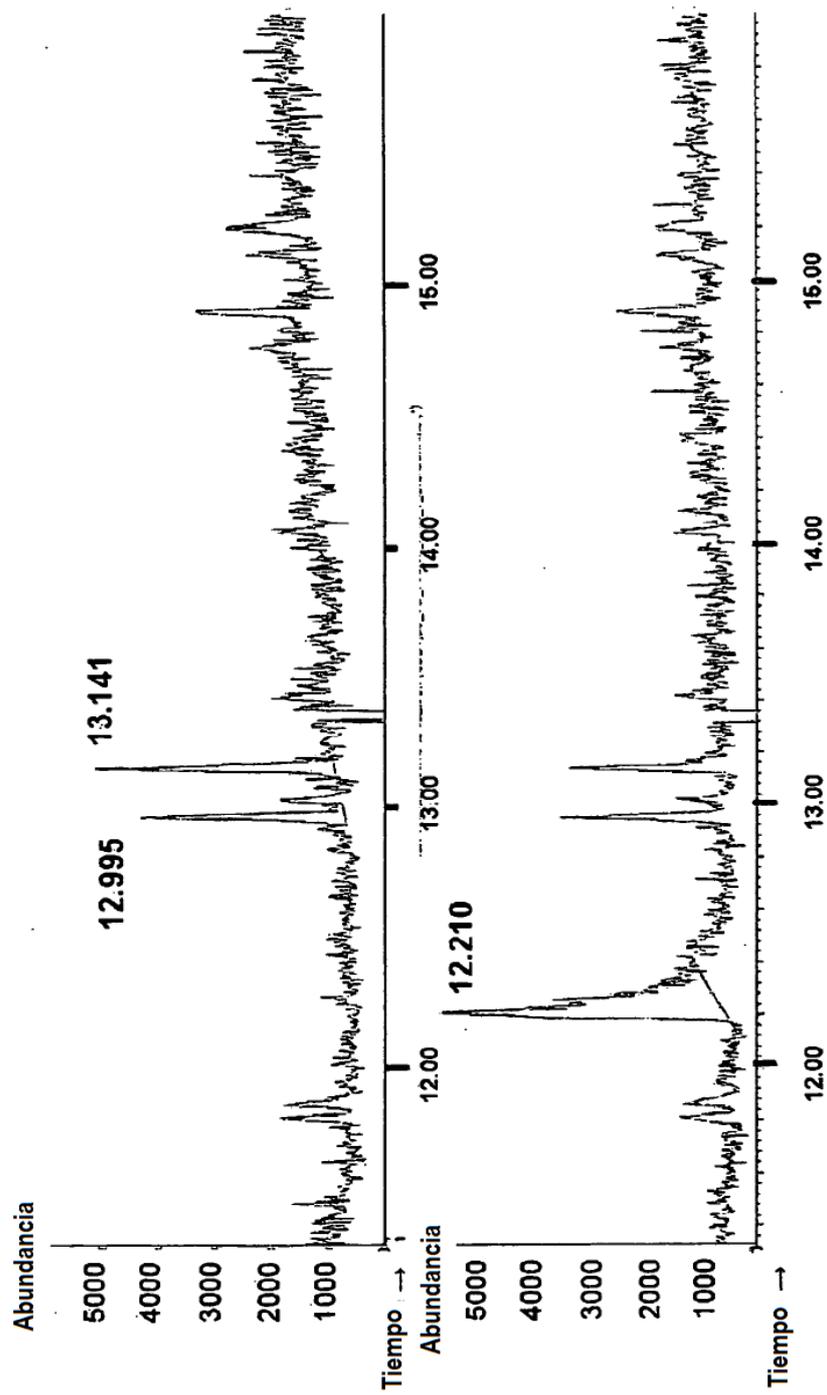


Figura 4

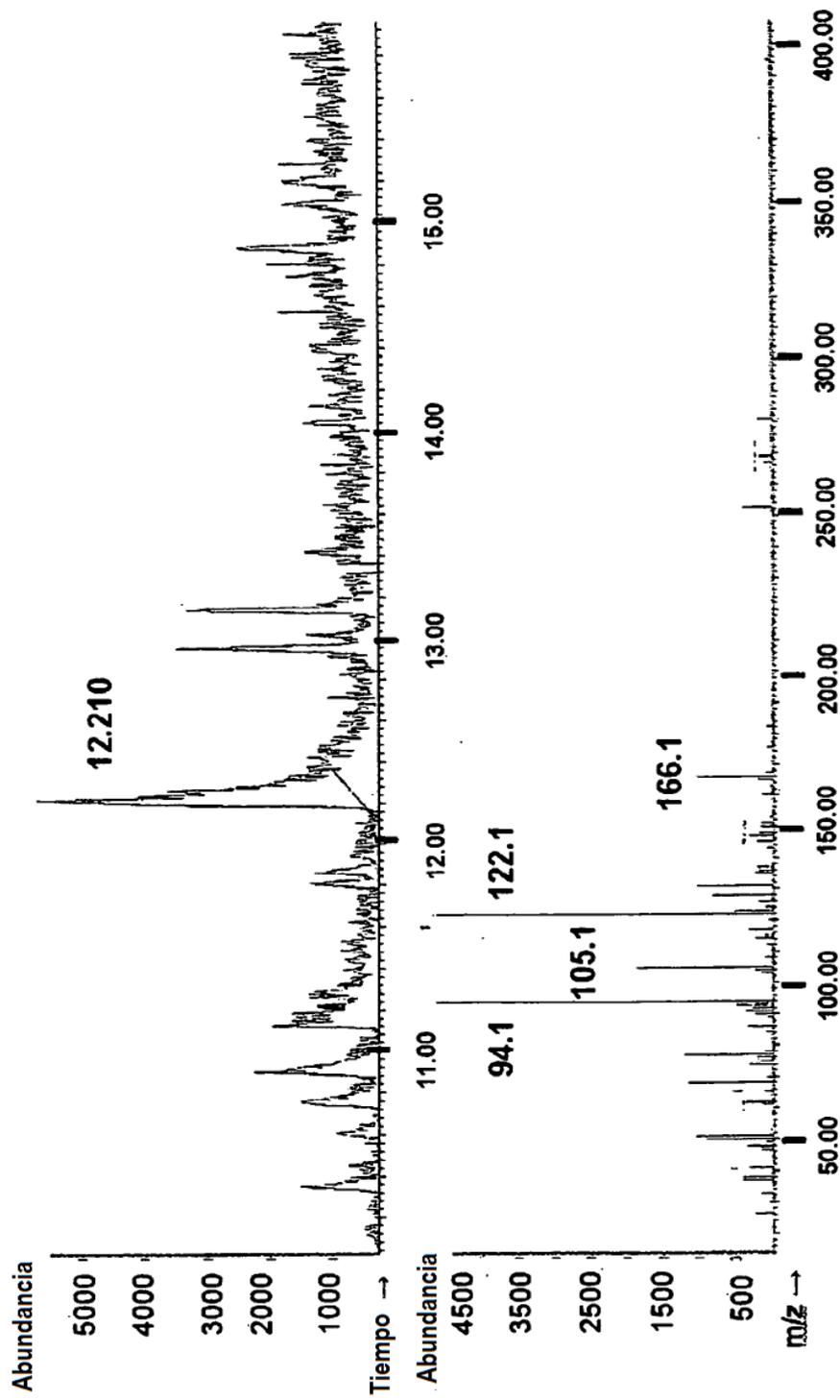


Figura 5