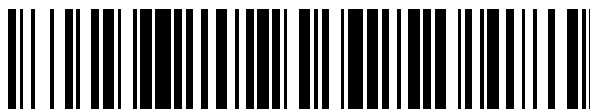


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 544**

51 Int. Cl.:

C09D 7/12 (2006.01)
B41M 3/14 (2006.01)
B42D 25/00 (2014.01)
G07D 7/12 (2006.01)
B42D 25/29 (2014.01)
B42D 25/355 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2012** **PCT/EP2012/055806**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012** **WO12131045**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2012** **E 12712645 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017** **EP 2694600**

54 Título: **Uso de marcadores absorbentes de ondas de radiofrecuencia para la autenticación de documentos de seguridad**

30 Prioridad:

01.04.2011 EP 11382093
03.06.2011 US 201161493078 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2018

73 Titular/es:

**FÁBRICA NACIONAL DE MONEDA Y TIMBRE -
REAL CASA DE LA MONEDA (50.0%)
C/ Jorge Juan 106
28009 Madrid, ES y
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ROMERO FANEGO, JUAN JOSÉ;
GARCÍA JUEZ, VICENTE;
FERNÁNDEZ LOZANO, JOSÉ FRANCISCO;
GAMO ARANDA, JAVIER y
RODRÍGUEZ BARBERO, MIGUEL ÁNGEL**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 657 544 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

Uso de marcadores absorbentes de ondas de radiofrecuencia para la autenticación de documentos de seguridad

5 **Campo de la Invención**

La presente invención se refiere a composiciones de seguridad no desactivables que pueden ser empleadas como portadores de características de autenticación o antifalsificación en documentos o artículos de seguridad.

10 **Antecedentes de la Invención**

Se puede definir un documento de seguridad o papel de seguridad como aquel que presenta unas características particulares que aseguran su origen y, por lo tanto, su autenticidad. Esos documentos de seguridad incluyen los documentos de viaje e identificación, billetes de banco, cheques, sellos y papel timbrado, etiquetas o entradas, entre otros muchos.

Se puede definir un elemento de seguridad como aquel que se integra en el documento de seguridad en su masa (como, por ejemplo, el hilo de seguridad, fibrillas de seguridad, marcas de agua, efectos táctiles u otros elementos habitualmente empleados) o en su superficie (como, por ejemplo, hologramas añadidos en diferentes billetes y tarjetas de crédito, tintas de seguridad, láminas plásticas u otros elementos que son habitualmente utilizados), aleatoriamente distribuido o fijado en posiciones concretas del documento y que otorga características de seguridad al documento que lo contiene, pudiendo ser estas características de muy diversa índole, siempre que tengan por objeto dificultar la falsificación de los documentos de seguridad o facilitar su autenticación.

El empleo de diferentes elementos de seguridad se ha extendido en los últimos años, como demuestra el número de patentes existentes en este campo.

Algunos de estos elementos son detectables directamente por el ser humano, mientras que otros elementos de seguridad incorporados en los documentos requieren del empleo de herramientas especiales para su detección. Un ejemplo claro son los pigmentos o sustancias luminiscentes existentes en diversos documentos de seguridad, que requieren el empleo de una luz especial (por ejemplo, ultravioleta) para su observación.

El empleo de pigmentos o sustancias luminiscentes para certificar la autenticidad en documentos de seguridad se conoce desde hace mucho tiempo (como por ejemplo la patente alemana número 449133 del año 1925).

El empleo de pigmentos o sustancias luminiscentes de este tipo para certificar la autenticidad de documentos cuenta con algunos inconvenientes. Uno de los mayores inconvenientes es la limitada cantidad de transiciones ópticas (absorciones y emisiones) con propiedades adecuadas para esta aplicación. Como se describe en la patente US 4451530, un pigmento o sustancia de seguridad debe mostrar emisiones ópticas centradas en una frecuencia bien definida y preferiblemente en una banda estrecha. Estas propiedades están presentes en la familia de las llamadas tierras raras (lantánidos con valencia 3+), como se muestra en el libro "An introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids" (J. García Solé, L. E. Bausá, y D. Jaque, © 2005 John Wiley & Sons, Ltd ISBNs: 0-470-86885-6 (HB); 0-470-86886-4 (PB)). Las propiedades ópticas de todas las tierras raras se encuentran tabuladas en el diagrama de Dieke [Dieke, G. H., *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience, Nueva York (1968)], de forma que las mismas son conocidas y limitadas, una característica que supone un riesgo elevado de vulnerabilidad y limita el ámbito de su aplicación, ya que no pueden ser empleados como un elemento codificado.

Asimismo, es bien conocido el empleo de materiales con una cierta respuesta magnética para el marcado de bienes. Una de las posibles aplicaciones es el uso de materiales magnéticos blandos, que presentan ciclos de histéresis con una gran discontinuidad de Barkhausen, como los descritos en la patente US 7336215 B2. En este caso son hilos hechos de un material magnético blando, generalmente basados en metales o aleaciones metálicas, con diámetros de algunas décimas de milímetro.

Los marcadores antirrobo basados en respuestas magnéticas son, en general, bastante grandes, con tamaños de varios milímetros o centímetros, y se acoplan de distintas maneras a los productos que se van a proteger. La patente US 4484184 describe uno de estos marcadores antirrobo basados en el empleo de materiales magnéticos blandos, con una respuesta particular a un campo magnético oscilante en una determinada frecuencia. Este marcador presenta un tamaño de algunos milímetros, lo que hace su presencia detectable a simple vista. Además, estos marcadores antirrobo suelen tener habitualmente un rendimiento que depende fuertemente de su forma, de tal manera que al ser deformados pueden perder su funcionalidad.

Los sistemas de marcaje magnético antirrobo se basan en la producción de campos electromagnéticos con una frecuencia determinada en respuesta a un campo electromagnético alterno de interrogación, lo que permite su detección remota de forma sencilla. Estos marcadores se pueden activar y desactivar aplicando para ello un campo magnético adecuado. Esta característica es muy útil para el marcaje de productos en un comercio y evitar su robo, pero limita su empleo como marcador en un documento de seguridad.

Existen diversas patentes sobre sistemas para la detección para elementos de seguridad que funcionan en el intervalo de microondas. Así, la patente WO 9927502 describe un detector de microondas de tamaño portátil para partículas que actúan como dipolos eléctricos. El dispositivo mide la reflexión y transmisión de una onda de radiofrecuencia que incide sobre el documento que contiene las citadas partículas, y realiza diversas operaciones con las medidas obtenidas, comparando con valores que requieren ser almacenados previamente como valores de referencia, para poder determinar la autenticidad del documento. Sin embargo, este sistema de detección no es suficientemente robusto y puede dar falsos positivos.

Similarmente, la patente US7677438 B2 divulga un sistema de autenticación que comprende un certificado de radiofrecuencia de autenticidad, que incluye un agente de dispersión que consiste en piezas de material para reflejar y refractar la energía de radiofrecuencia.

Breve descripción de la invención

El objeto de la presente invención es por lo tanto proporcionar un nuevo tipo de marcadores de seguridad codificables y no desactivables, no percibidos a simple vista, así como un sistema y un método de detección robusto de los mismos.

Los inventores han encontrado que la combinación de al menos dos tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos que presentan diferente tamaño y/o morfología, y donde los materiales óxidos inorgánicos contienen al menos un metal de transición o un elemento lantánido, proporciona sistemas de seguridad estables y no desactivables, con una capacidad definida de absorción de las ondas electromagnéticas de radiofrecuencia. Puesto que las propiedades de absorción varían con el tamaño y la morfología de las partículas, el sistema de seguridad presentará tantas señales como tipos de partículas de diferente tamaño y/o morfología contenga. Esto permite aumentar la fiabilidad de los sistemas de seguridad, ya que presentarán al menos dos bandas de absorción específicas, así como dificultar la identificación del sistema de seguridad por parte de falsificadores, puesto que sería necesario elucidar tanto la composición química como el tamaño y/o morfología específicos de cada uno de los tipos de partículas empleados. Además, teniendo en cuenta el elevado número de variables que definen las propiedades de absorción de la combinación, este sistema da lugar a un número prácticamente ilimitado de marcadores de seguridad únicos.

Además, dado que la radiación de radiofrecuencia (RF) tiene mayor poder de penetración que otro tipo de radiaciones, tal como la radiación UV, utilizar materiales óxidos inorgánicos que tienen propiedades de absorción de ondas de radiofrecuencia permitiría la detección de los marcadores de forma más precisa dentro de los documentos de seguridad. La radiofrecuencia se podría detectar mediante un simple sistema de no-contacto y se podría usar hasta varios metros de distancia.

Como consecuencia, en un aspecto la invención se dirige a un elemento, artículo o documento de seguridad que comprende una composición que comprende la combinación de al menos dos tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los al menos dos tipos de partículas presenta diferente tamaño y/o morfología donde la variación en la distribución del tamaño de partícula es menor del 20% del tamaño de partícula medio y donde los materiales óxidos inorgánicos contienen al menos un metal de transición o un elemento lantánido y propiedades de absorción de ondas de radiofrecuencia.

La composición de seguridad de la invención presenta propiedades de absorción de las ondas de RF y puede, por tanto, utilizarse para determinar la autenticidad de artículos o documentos de seguridad.

En un segundo aspecto, la invención se dirige al uso de las composiciones de seguridad de la invención para preparar o marcar un artículo o documento de seguridad.

En otro aspecto, la invención se dirige a un documento, artículo o elemento de seguridad que comprende la composición de seguridad de la invención.

En otro aspecto, la invención se refiere a un método para autenticar un documento o artículo de seguridad que comprende medir la absorción de RF de una composición que comprende la combinación de al menos dos tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los al menos dos tipos de partículas presenta diferente tamaño y/o morfología, donde la variación en la distribución del tamaño de partícula es menor del 20% del tamaño de partícula medio y donde los materiales óxidos inorgánicos contienen al menos un metal de transición o un elemento lantánido y propiedades de absorción de ondas de radiofrecuencia.

En otro aspecto, la invención se dirige a un aparato para detectar la presencia de la composición de seguridad de la invención en un documento o artículo de seguridad.

Descripción de las figuras

Con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención según una forma de realización práctica de la misma, se proporciona la siguiente descripción de un conjunto de dibujos en donde, con carácter ilustrativo, se ha representado lo siguiente:

- 5 La figura 1 muestra una representación esquemática del sistema de detección objeto de la invención.
- la figura 2 muestra tres gráficas que muestran, respectivamente, la señal detectada en la antena de referencia, en la antena de muestra y la diferencia entre ambas señales.
- 10 La figura 3 muestra un ejemplo de medidas utilizando el sistema de la invención aplicado a un documento con un marcador que presenta tres picos de absorción, a tres frecuencias distintas.

Descripción detallada de la invención

15 Composiciones

La presente invención hace referencia a una composición de seguridad que comprende la combinación de al menos dos tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los al menos dos tipos de partículas presenta diferente tamaño y/o morfología, donde la variación en la distribución del tamaño de partícula es menor del 20% del tamaño de partícula medio y donde los materiales óxidos inorgánicos contienen al menos un metal de transición o un elemento lantánido, y propiedades de absorción de ondas de radiofrecuencia.

20 El término "composición de seguridad" o "composición de la invención" se refiere a una composición que comprende la combinación de al menos dos tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los al menos dos tipos de partículas presenta diferente tamaño y/o morfología, donde la variación en la distribución del tamaño de partícula es menor del 20% del tamaño de partícula medio y donde los materiales óxidos inorgánicos tienen al menos un metal de transición o un elemento lantánido, y presentan propiedades de absorción de ondas de radiofrecuencia.

30 El término "combinación" en la presente solicitud se refiere a una mezcla física de los al menos dos tipos de partículas.

Según la presente invención el término "material óxido" se refiere a cualquier compuesto químico inorgánico que contiene uno o varios átomos de oxígeno en un estado de oxidación -2, y otros elementos.

35 Según una realización particular, los al menos dos tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos tienen la misma composición química y, por lo tanto, se diferencian únicamente en el tamaño y/o morfología de dichas partículas.

40 Según otra realización, cada tipo de partícula de la composición tiene una diferente composición química.

En una realización particular de la invención, la composición de seguridad comprende dos, tres o cuatro tipos de partículas que presentan diferente tamaño y/o morfología.

45 El término "radiofrecuencia" (RF) se refiere a ondas electromagnéticas en el intervalo de entre aproximadamente 3 KHz hasta aproximadamente 300 GHz.

Las partículas de materiales óxidos que forman la composición de seguridad de la invención presentan propiedades de absorción de ondas de RF definidas preferiblemente entre aproximadamente 3 KHz y aproximadamente 300 GHz. Según una realización particular, absorben ondas electromagnéticas a radiofrecuencia entre aproximadamente 1 MHz y aproximadamente 100 GHz, preferiblemente entre aproximadamente 1 y 100 GHz.

50 En una realización particular, la composición de seguridad de la invención presenta al menos dos bandas de emisión definidas a frecuencias concretas.

55 Los materiales óxidos que constituyen las partículas de la composición de la invención presentan preferiblemente al menos un metal de transición y/o un elemento lantánido en su composición.

60 Los metales de transición, o elementos de transición, son los que tienen electrones alojados en el orbital d, como por ejemplo Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt o Au. Según una realización particular de la invención, el metal de transición se selecciona entre Co, Fe, Zn, V, Nb, Cr, Ni, Pt y Ti.

65 Los elementos lantánidos son los que forman parte del periodo 6 de la tabla periódica y que incluye desde el número atómico 57 al 71, es decir, Ln, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu. Según una realización particular de la invención, el elemento lantánido se selecciona entre Sm, Nd, Ho, Ce y Pr.

En la presente invención pueden emplearse materiales óxidos previamente sintetizados que presenten propiedades de absorción de ondas de RF bien definidas. Preferiblemente, los materiales óxidos empleados en la invención presentan estructuras cristalinas. En una realización particular, los materiales óxidos empleados en la presente invención se seleccionan independientemente entre estructuras de tipo wurtzita, espinela, ferrita, granate o perovskita.

En una realización particular, los materiales óxidos contienen al menos un metal de transición y/o un elemento lantánido en su composición y presentan estructura cristalina, preferiblemente de tipo wurtzita, espinela, ferrita, granate o perovskita.

Materiales con estructura de wurtzita se refiere a esos que presentan la fórmula química general MO , donde M representa un metal de transición, como por ejemplo ZnO , FeO , TiO .

Materiales con estructura de espinela se refiere a esos que presentan la fórmula química general AB_2O_4 , donde A representa un elemento divalente, como por ejemplo elementos alcalinotérreos, lantánidos o metales de transición (por ejemplo, Mg , F , Mn , Zn) y B representa un elemento trivalente, como por ejemplo los elementos del grupo 13 de la tabla periódica, metales de transición o tierras raras (por ejemplo, Al , Cr , Fe). Ejemplos particulares de materiales de este tipo son $CoFe_2O_4$, $FeCr_2O_4$.

Materiales con estructura tipo ferrita se refiere a esos que presentan la fórmula química general $(XO)_m(Y_2O_3)_n$, donde X es un elemento divalente como por ejemplo un elemento alcalinotérreo, un metal de transición o una tierra rara o mezclas de los mismos; Y es un elemento trivalente, como por ejemplo los elementos del grupo 13 de la tabla periódica, metales de transición o tierras raras (por ejemplo, Fe , Al); y m y n pueden tener cualesquiera valores enteros, preferiblemente entre 1 y 20. Como un ejemplo de este tipo de materiales se puede mencionar el $BaCoZnFe_{16}O_{27}$.

Materiales con estructura de tipo granate se refiere a esos que presentan la fórmula general $A_3B_2(DO_4)_3$, donde A representa elementos alcalinos, elementos alcalinotérreos, metales de transición o lantánidos o mezclas de los mismos; y B representa metales de transición, lantánidos o silicio o mezclas de los mismos; y D representa silicio, vanadio, aluminio o hierro o mezclas de los mismos. Como un posible ejemplo de este tipo de materiales se puede mencionar el $(Bi_{0,75}Ca_{1,2}Y_{1,05})(V_{0,6}Fe_{4,4})O_{12}$.

Materiales con estructura de tipo perovskita se refiere a esos que presentan la fórmula general ABO_3 , donde A representa elementos alcalinos, elementos alcalinotérreos o lantánidos y B representa Si , Ge , Sn , I o metales de transición. Un posible ejemplo de este tipo de materiales son los que forman parte de la solución sólida $(1-x)NaNbO_3 \cdot xPbTiO_3$.

Las partículas de estos materiales óxidos se pueden sintetizar por distintos métodos convencionales y conocidos para los expertos en procesos y materiales de este tipo, en particular por métodos cerámicos, mecanoquímicos, químicos o electroquímicos o por técnicas de deposición física o química en fase vapor. La morfología y el tamaño de las partículas de la invención puede ser seleccionada durante el propio proceso de síntesis, empleando por ejemplo tensioactivos adecuados en los procesos de fabricación por métodos químicos, o mediante la realización de procesos controlados de molienda para reducir el tamaño de partícula desde materiales masivos. Estos materiales óxidos se prepararán en forma de partículas, con morfologías isotropas o anisotropas.

Una realización particular de esta invención comprende el empleo de partículas de materiales óxidos de tamaño submicrónico, en particular de tamaño nanométrico. En este caso, las partículas de materiales óxidos se apoyan y anclan sobre partículas de mayor tamaño, empleando para ello por ejemplo las técnicas descritas en la solicitud de patente WO 2010/010220, o se incluyen en otros materiales que no presentan absorción de ondas electromagnéticas en la región de interés.

En el contexto de la presente invención, el término "partícula" se refiere a una estructura cuyo tamaño medio es micrométrico o nanométrico, preferiblemente un tamaño medio comprendido entre 1 nm y 50 μm . Preferiblemente, las partículas de la invención presentan un tamaño entre 1 μm y 50 μm ; mientras que cuando las partículas presentan un tamaño medio nanométrico, es decir entre 1 y 1000 nm, tales partículas se encuentran formando agregados cuyo tamaño medio se encuentra entre 1 μm y 50 μm .

Más preferiblemente, las partículas, o el agregado de partículas, de materiales óxidos de la presente invención tienen un tamaño promedio de entre 1 y 45 micrómetros, preferentemente entre 2 y 20 micrómetros. Alternativamente, estas partículas podrían estar formadas por combinaciones de partículas diferenciadas de menor tamaño, siempre que el tamaño del agregado de dichas combinaciones se encuentre dentro del intervalo de tamaños anteriormente descrito.

La variación en la distribución del tamaño de partícula es inferior a un 20% del tamaño medio de partícula. Esta variación de tamaño asegura que la absorción para una determinada frecuencia esté caracterizada por una

intensidad y ancho de banda específicos para cada material óxido que compone la composición de seguridad de la invención.

En una realización particular, las partículas de materiales óxidos presentan morfologías seleccionadas independientemente entre esféricas, pseudoesféricas, ahusadas, laminares, pseudolaminares, fibrilares, poliédricas y plaquetas.

Según una realización de la invención, el elemento de seguridad comprende dos tipos de partículas en una proporción entre 1:1 y 20:1 en peso, preferiblemente entre 1:1 y 10:1, más preferiblemente entre 1:1 y 5:1 o entre 1:1 y 3:1 en peso.

Los materiales óxidos que forman el elemento de seguridad se caracterizan por presentar unas propiedades de absorción de ondas de RF bien definidas que están determinadas tanto por su composición como por su morfología y tamaño.

Materiales óxidos que presentan propiedades de absorción de ondas de RF son bien conocidos en el estado de la técnica. No obstante, se puede determinar fácilmente si un material óxido presenta propiedades de absorción de ondas de RF por medidas apropiadas mediante el uso de diferentes equipos de frecuencias selectivas, conocidos por los expertos en la materia, tal como las antenas diseñadas específicamente conectadas a analizadores de frecuencia u osciloscopios.

Las frecuencias a las que estos materiales óxidos presentan absorción de campo electromagnético están determinadas por su composición particular y se pueden modificar mediante cambios composicionales, por ejemplo, añadiendo diferentes cantidades de otros iones. Así, por ejemplo, en el caso de la familia de perovskitas anteriormente mencionadas, $(1-x)\text{NaNbO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$, se puede modificar la frecuencia de absorción desde 8,8 GHz a 9,2 GHz al variar el valor de x entre 0,15 y 0,24.

Dos materiales óxidos con la misma composición y diferente tamaño de partícula presentan propiedades de absorción diferentes. Así, por ejemplo, en el caso de la ferrita $\text{BaCoZnFe}_{16}\text{O}_{27}$ hay variaciones en la frecuencia a la que aparece la absorción desde los 14,5 GHz para partículas de 3 micras hasta 11,5 GHz para partículas de 320 nm.

Igualmente, dos materiales óxidos que presenten partículas de diferente morfología también presentarán diferentes absorciones de ondas electromagnéticas. Así, por ejemplo, en el caso de ZnO , la frecuencia de absorción de ondas electromagnéticas disminuye de 16 a 12 GHz cuando en lugar de usar micropartículas se emplean nanotetrápodos.

Un aspecto adicional de la invención se refiere al uso de una composición que comprende una combinación de al menos dos tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los al menos dos tipos de partículas presenta diferente tamaño y/o morfología, y donde los materiales óxidos inorgánicos contienen al menos un metal de transición o un elemento lantánido, y propiedades de absorción de ondas de radiofrecuencia, como se ha definido previamente, para preparar o marcar un documento o artículo de seguridad.

Las composiciones de seguridad de la invención comprenden una combinación de al menos dos materiales óxidos inorgánicos, cada uno incluye al menos un metal de transición o un elemento lantánido en su composición, con diferente tamaño y/o morfología y, por lo tanto, con propiedades de absorción distintas. Las composiciones de seguridad estarán formadas bien por partículas con diferente tamaño, o bien por partículas con diferente morfología, o bien por partículas con diferente tamaño y morfología, dando lugar a una mezcla buscada, definida y reproducible. Esta combinación de partículas de materiales óxidos constituye un marcador de seguridad codificable. Así, por ejemplo, dos partículas de materiales óxidos con distinta morfología o tamaño presentarán propiedades de absorción diferentes, incluso aunque estén formadas por materiales óxidos con la misma composición química. Esto aumenta de la complejidad del marcador de seguridad, ya que está caracterizado tanto por la composición del mismo como por el tamaño y/o la morfología de las partículas que lo componen.

Un ejemplo de una composición de seguridad comprendería partículas de dos o más materiales óxidos diferentes con tamaños de partícula distintos para cada uno de ellos. Una realización particular de este ejemplo sería una mezcla al 50% en peso de la espinela CoFe_2O_4 con un tamaño de partícula de 2 micras con el granate $(\text{Bi}_{0,75}\text{Ca}_{1,2}\text{Y}_{1,05})(\text{V}_{0,6}\text{Fe}_{4,4})\text{O}_{12}$ con un tamaño de partícula de 3 micras. Esta composición de seguridad muestra dos bandas de absorción distintas.

Otro ejemplo de una composición de seguridad comprendería una combinación de dos o más tipos de partículas de un mismo material óxido con distinto tamaño de partícula, pero la misma morfología para todos ellos. Una realización particular de este ejemplo sería una combinación de partículas esféricas de $\text{BaCoZnFe}_{16}\text{O}_{27}$ con tamaños de 3 y 0,3 micras.

Otro ejemplo de una composición de seguridad comprendería la combinación de dos o más tipos de partículas de un mismo material óxido con diferente morfología y el mismo tamaño de partícula según la dimensión mayor. Una

realización particular de este ejemplo sería una combinación de partículas esféricas de $\text{BaCoZnFe}_{16}\text{O}_{27}$ con tamaños de 3 micras y partículas ahusadas de 3 micras de longitud y 1 micra de diámetro de $\text{BaCoZnFe}_{16}\text{O}_{27}$.

Otro ejemplo de composición de seguridad comprendería la combinación de partículas de uno o más materiales óxidos particulares con morfología y tamaño de partícula definidos con partículas de otro material óxido con dos o más tamaños de partícula definidos y la misma morfología. Una posible realización de este ejemplo sería una combinación de un 30% en peso de partículas esféricas de 2 micras de diámetro de la espinela CoFe_2O_4 con un 30% en peso de la ferrita $\text{BaCoZnFe}_{16}\text{O}_{27}$ con tamaño de 3 micras y morfología esférica y un 40% en peso de esta misma ferrita $\text{BaCoZnFe}_{16}\text{O}_{27}$ con tamaño de 0,3 micras y morfología esférica. De esta forma se obtienen tres

Documentos, artículos y elementos de seguridad

En un aspecto la invención se refiere a un elemento de seguridad que comprende la composición de la invención como se ha definido previamente.

Según la presente invención, el término elemento de seguridad se refiere a un elemento que está integrado en un documento o artículo de seguridad con el fin de autenticarlo. El elemento de seguridad puede estar integrado en el artículo o documento de seguridad en su masa (como por ejemplo papel de seguridad, masa de papel, hilos de seguridad, fibrillas de seguridad, marcas de agua, efectos táctiles, tiras celulósicas, planchetes u otros elementos habitualmente empleados) o en su superficie (como por ejemplo hologramas añadidos en diferentes billetes y tarjetas de crédito, tintas de seguridad, láminas plásticas u otros elementos que habitualmente son utilizados). Puede estar distribuido aleatoriamente o fijado en posiciones concretas del documento o artículo y otorga las características de seguridad al documento o artículo que lo contiene, pudiendo ser estas características de muy diversa índole, siempre que tengan por objeto dificultar la falsificación de los documentos o artículos de seguridad o facilitar su autenticación.

Según una realización particular, el elemento de seguridad se selecciona, por ejemplo, entre papel de seguridad, masa de papel, hilos de seguridad, fibrillas de seguridad, tintas de seguridad, marcas de agua, efectos táctiles, tiras celulósicas, planchetes, hologramas, pigmentos o sustancias de seguridad, láminas plásticas, sustratos poliméricos.

Estos elementos de seguridad se pueden preparar a partir de las composiciones de seguridad definidas previamente, siguiendo los métodos habituales conocidos por el experto en la materia.

Además, estos elementos de seguridad se pueden usar para marcar artículos o documentos de seguridad.

En otro aspecto la invención también se dirige a un artículo o documento de seguridad que comprende una composición de seguridad como se ha definido previamente.

Según la presente invención, el término artículo o documento de seguridad se refiere a ese que presenta unas características particulares que aseguran su origen y, por lo tanto, su autenticidad. Esos artículos o documentos de seguridad incluyen documentos de identificación, como tarjetas de identificación, pasaportes, pases y similares, y documentos de valor, como billetes, cheques, sellos, certificados y similares.

Preferiblemente, el artículo o documento de seguridad se selecciona de papel de seguridad, documentos de identificación, billetes de banco, cheques, sellos y papel timbrado, etiquetas y entradas. Más preferiblemente, es papel de seguridad.

La composición de seguridad de la invención se puede incorporar al artículo o documento de seguridad:

- (i) durante la fabricación del material utilizado para hacer dicho artículo o documento; o
- (ii) como parte de un aditivo que se añade a dicho artículo o documento; o
- (iii) sobre la superficie de dicho artículo o documento.

La composición de seguridad de la invención puede añadirse a la masa de papel de los documentos de seguridad como un relleno en seco, formando parte de la propia masa del papel. Esta composición de seguridad también se puede incorporar a la superficie del documento como holograma o hilo de seguridad visible contra la luz, o formando parte del encolado o barnizado. La composición de seguridad se puede incorporar en las tintas empleadas para la impresión del documento de seguridad, pudiendo formar parte imperceptible de imágenes, figuras, leyendas, códigos de barras o elementos de marcado táctil.

Los tamaños de partícula definidos en la invención garantizan su incorporación y permanencia en el papel. De esta forma, se dota al documento o artículo de seguridad del código correspondiente a la combinación de partículas elegida.

Las combinaciones de partículas de la invención poseen un tamaño de partícula descrito y caracterizado por no ser detectables a simple vista cuando se integran en el documento o artículo de seguridad. En una realización particular, el porcentaje de la composición de seguridad incorporada al documento o artículo de seguridad es inferior al 5% en peso, preferentemente inferior al 1% en peso, y superior al 0,005% en peso del peso total del documento o artículo de seguridad. Esta baja concentración dificulta la identificación de la composición por técnicas usadas tal como análisis químico, difracción de rayos X, técnicas espectroscópicas o similares. No obstante, la identificación de la composición no representa en sí mismo al marcador de seguridad puesto que la respuesta específica se consigue por el conjunto de elementos combinados en el elemento de seguridad, un aspecto que hace que cada uno de ellos sea único y por lo tanto portador de un código.

El número de diferentes marcadores de seguridad aumenta con el número de diferentes materiales óxidos absorbentes empleados y puede considerarse prácticamente ilimitado. Esto permite generar marcadores de seguridad codificados, de tal forma que un determinado marcador de seguridad corresponda a documentos que se han creado en un determinado momento o para un determinado valor o finalidad particular o por un determinado organismo, haciendo por lo tanto trazables los documentos de seguridad y aumentando además la seguridad de los mismos.

Estas composiciones de seguridad están siempre activas, siendo imposible que una composición de seguridad no muestre las bandas de absorción de radiaciones de RF que la caracterizan por la aplicación de otras ondas electromagnéticas u otros campos externos, ya sean campos eléctricos, magnéticos luminosos o térmicos. De esta forma, es imposible que un documento de seguridad pueda ser tomado por una falsificación por no presentar las características correspondientes al elemento de seguridad. Asimismo, los materiales comprendidos en las composiciones de seguridad no pueden modificar su respuesta a la absorción electromagnética sin que se destruya el documento de seguridad del que forman parte insoluble, por lo que las composiciones de seguridad se caracterizan por ser permanentes y no desactivables.

Las partículas que componen las composiciones de seguridad de la invención están formadas por materiales óxidos, donde los materiales óxidos inorgánicos contienen al menos un metal de transición o un elemento lantánido. Estos materiales tienen la gran ventaja de ser muy estables, no siendo en general sensibles a procesos de oxidación o hidratación. No obstante, las partículas de los materiales óxidos pueden en ocasiones estar recubiertas con capas de materiales inertes, tales como la alúmina, vidrio, silicatos, u otros materiales óxidos para protegerlos del medio ambiente. Igualmente, las partículas también podrán estar recubiertas con polímeros u otros materiales orgánicos para mejorar su adherencia a las fibras del papel o para su mejor incorporación en el caso de que formen parte de tintas. Además, el uso de materiales óxidos inorgánicos que tienen propiedades específicas de absorción de ondas de radiofrecuencia permite la detección de los marcadores de forma más precisa dentro de los documentos de seguridad.

Las composiciones de seguridad descritas en la presente invención permiten realizar el marcaje de artículos o documentos de seguridad de forma eficiente, presentando un sistema de codificación seguro basado en la combinación intencionada de partículas de materiales óxidos que muestran unas propiedades de absorción definidas por su composición, morfología y tamaño, lo que da lugar a un número prácticamente ilimitado de posibles marcadores de seguridad únicos. Las composiciones de seguridad descritas son permanentes, no desactivables y presentan una respuesta codificada que requiere el empleo de un sistema de detección diseñado al efecto.

Método de autenticación

En otro aspecto, la invención se refiere a un método para determinar la autenticidad de un documento o artículo de seguridad que comprende medir la absorción de radiofrecuencia de dicho documento o artículo de seguridad para determinar la presencia de una composición que comprende la combinación de al menos dos tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los al menos dos tipos de partículas presenta diferente tamaño y/o morfología, y donde los materiales óxidos inorgánicos contienen al menos un metal de transición o un elemento lantánido, y propiedades de absorción de ondas de radiofrecuencia.

En una realización, la invención se dirige a un método para determinar la autenticidad de un documento o artículo de seguridad que comprende una composición que comprende la combinación de al menos dos tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los al menos dos tipos de partículas presenta diferente tamaño y/o donde la variación en la distribución del tamaño de partícula es menor del 20% del tamaño de partícula medio, y donde los materiales óxidos inorgánicos contienen al menos un metal de transición o un elemento lantánido, y propiedades de absorción de ondas de radiofrecuencia, que comprende:

- (a) irradiar el documento o artículo de seguridad con radiación de RF; y
- (b) determinar la absorción de la radiación de RF que atraviesa el documento o artículo de seguridad.

En una realización particular, la absorción de la radiación de RF que atraviesa el documento o artículo de seguridad se determina comparando la intensidad de la radiación de RF tras atravesar el documento o artículo de seguridad con la intensidad de la misma radiación de RF cuando atraviesa una región de espacio libre.

Por tanto, en una realización de la invención el método para determinar la autenticidad de un documento o artículo de seguridad, como se ha definido previamente, comprende:

- 5 (a) irradiar el documento o artículo de seguridad con radiación de RF;
- (b) medir la intensidad de la radiación de RF tras atravesar el documento o artículo de seguridad;
- (c) medir la intensidad de la radiación de RF tras atravesar una región de espacio libre; y
- (d) comparar la intensidad de las señales de las etapas (b) y (c), para determinar la absorción de la radiación de RF que atraviesa el documento o artículo de seguridad.

10 La autenticidad del documento o artículo de seguridad se verifica si la absorción de la radiación de RF que atraviesa el documento o artículo de seguridad está dentro de unos límites establecidos. Por tanto, en una realización particular el método de la invención comprende una etapa adicional de verificar la autenticidad del documento o artículo de seguridad si la absorción medida está dentro de unos límites establecidos. Teniendo en cuenta que la absorción de un conjunto de un número definido de elementos individuales corresponde a la suma de la absorción de todos estos elementos, el método descrito aquí para la caracterización de los elementos de seguridad se puede usar para caracterizar simultáneamente un número definido de documentos o artículos de seguridad. En este caso, la absorción correspondiente a un conjunto de documentos o artículos de seguridad X correspondería a X veces la absorción de cada elemento individual. De esta manera, es posible determinar la presencia de un solo elemento falsificado en un conjunto de elementos sin medir cada elemento individualmente.

Según una realización de la invención, la radiación electromagnética usada para irradiar el documento o artículo de seguridad tiene una frecuencia entre 3 KHz y 300 GHz.

Según otra realización particular, las bandas de absorción de la radiación electromagnética tras atravesar el documento o artículo de seguridad representan una codificación.

Detector

Otro aspecto de la presente invención se dirige a un aparato para detectar la presencia de una composición de seguridad en un documento o artículo de seguridad que comprende:

- una antena o conjunto de antenas emisoras de una radiación de RF (2),
- una primera antena receptora de señal de radiación de RF (3),
- una segunda antena receptora de radiación de RF de referencia (1),

donde la primera y segunda antena receptoras (1, 3) están dispuestas a uno y otro lado de la(s) antena(s) emisora(s) (2) y donde entre la antena emisora (2) y la primera antena receptora (3) hay unos medios de soporte (4) del documento (5) que se va a analizar de modo que, cuando el documento (5) se encuentra en dicho soporte (4) en modo operativo, el documento (5) está colocado entre la(s) antena(s) emisora(s) (2) y la primera antena receptora (3) y donde además el aparato tiene además:

- medios de cálculo (6),
- primeros medios de lectura de la señal (7) conectados con la primera antena receptora (3) y adecuados para dar el valor de la señal medida a los medios de cálculo (6),
- segundos medios de lectura de la señal (8) conectados con la segunda antena receptora (1) y adecuados para dar el valor de referencia medido a los medios de cálculo (6),

donde los medios de cálculo (6) disponen de una salida (9) y son adecuados para determinar si la diferencia de valores entre el valor de la señal medida en la primera antena receptora (3) y el valor de la señal de referencia medida en la segunda antena receptora (1) se encuentra en un intervalo preestablecido dando dicho resultado en la salida (9). El sistema de detección de la presente invención permite detectar la respuesta de absorción de RF de los elementos de seguridad descritos previamente, y que han sido incorporados de forma eficaz en el artículo o documento de seguridad.

El sistema de detección de la presente invención permite trabajar en diferentes frecuencias en un intervalo muy amplio. El aparato de detección previamente descrito se usa para determinar la presencia de los elementos de seguridad descritos en la presente invención, que está especialmente diseñado para dichos elementos de seguridad. Este aparato es capaz de determinar la presencia de las bandas de absorción particulares que caracterizan a cada elemento de seguridad en frecuencias determinadas. El aparato (Figura 1) comprende al menos una antena emisora (2), que emite radiación en varias frecuencias, preferiblemente en el intervalo entre 3 kHz y 300 GHz, y al menos dos antenas receptoras (1, 3), que miden la intensidad de radiación a las frecuencias emitidas por la antena emisora, tras atravesar el documento o artículo de seguridad que contiene el elemento de seguridad descrito, o tras atravesar una región de espacio libre. La comparación entre las señales medidas al atravesar el documento o artículo de seguridad y una región de espacio libre proporciona los valores de la absorción, que permiten distinguir la presencia

o ausencia del elemento específicamente diseñado y, por tanto, la autenticidad del documento o artículo. En una realización particular, las antenas que componen cada uno de los pares de antenas receptoras se disponen simétricamente respecto a las antenas emisoras. Las antenas receptoras se denominan antenas de recepción de señal (3) y antenas de referencia (1), respectivamente. El documento o artículo de seguridad (5) que contiene el elemento de seguridad se sitúa entre las antenas emisoras (2) y las antenas receptoras denominadas antenas de muestra (3). El espacio entre las antenas emisoras (2) y las antenas de referencia (1) debe permanecer libre y no puede ser alterado.

La medida final resulta de la comparación de la intensidad de campo electromagnético medido en las antenas receptoras de señal (3) y las antenas de referencia (1). La diferencia entre las medidas obtenidas con las antenas (3) y (1) es proporcional a la absorción producida por el elemento de seguridad presente en el documento o artículo de seguridad, como se representa en la figura 2. En esta figura el espectro mostrado en (10) corresponde a la medida obtenida en las antenas de referencia (1) y el mostrado en (11) corresponde a la medida obtenida con las antenas de recepción de señal (3). Al realizar la comparación de ambas señales, por ejemplo, mediante la resta de las mismas, se obtiene una banda de absorción, correspondiente a la señal codificada del elemento de seguridad, mostrado en (12). El sistema de detección de los elementos de seguridad tiene resultados extremadamente fiables, minimizando la posibilidad de falsos positivos o falsos rechazos, ya que la identificación del código proporcionado por el elemento de seguridad no depende de la posición del elemento que se va a medir con respecto a la antena emisora.

Las medidas de absorción se realizan en un amplio intervalo de frecuencias, y el código de los elementos de seguridad requiere diferentes valores de absorción en un intervalo de frecuencias específicas, como se muestra en la figura 3. Este método se caracteriza por ser más seguro que la medida de una única banda de absorción. El diseño del sistema de detección permite que se use para diferentes elementos de seguridad como los descritos en la presente invención, sin necesidad de una calibración previa para cada uno de ellos.

En una realización, el criterio de autenticidad está basado en la autenticación del código de la composición de seguridad y se cumplirá si:

1. Para cada banda (13, 14 y 15 en la figura 3), se obtiene un valor determinado de absorción exclusivamente a frecuencias definidas para cada elemento de seguridad particular. Esta condición implica que debe existir una determinada cantidad de elemento de seguridad en el documento o artículo de seguridad.
2. Se debe cumplir un determinado coeficiente relativo entre las intensidades de absorción o entre las áreas de las diferentes bandas de absorción.
3. El conjunto de coeficientes responde al algoritmo específico para cada elemento de seguridad.

Así, por ejemplo, como se muestra esquemáticamente en la figura 3, los cocientes de absorción 13/15, 14/15 y 13/14 deben presentar valores definidos. Estos valores pueden corresponder a los valores de absorción en una frecuencia determinada, o a los valores de absorción integrados en un determinado intervalo de frecuencias, los cuales pueden ser iguales o diferentes para las distintas bandas.

Este sistema de validación aumenta la robustez de la autenticación frente a potenciales falsificaciones, pues si se pretende engañar al sistema utilizando un material distinto al elemento de seguridad original, aún cuando diga material "falso" pudiese presentar alguna respuesta en alguna de las frecuencias/bandas de verificación, será prácticamente imposible que cumpla con todos los criterios de autenticidad anteriormente señalados.

De esta forma, el conjunto de las composiciones de seguridad y el sistema de detección propuesto permite en la práctica un aumento casi ilimitado del número de operaciones de codificación que se pueden realizar y detectar, pudiéndose por tanto emplear composiciones de seguridad que no estén tabuladas, y cuyas características de absorción pueden alterarse mediante la modificación de las propiedades físico-químicas de los materiales óxidos que las constituyen. Por tanto, se evita el conocimiento general de las propiedades de las composiciones de seguridad y su falsificación, abriéndose un nuevo camino en seguridad basado en la codificación del documento de seguridad, de forma que puede llegar a ser única para cada tipo de documento.

Ejemplos

Ejemplo 1. Combinación de partículas que consiste en el 50% en peso de partículas de $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{8\pm 5}$ y el 50% en peso de partículas de $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,8}Co_{0,2}O_{8\pm 5}$ como marcadores de seguridad aplicados superficialmente en papel de seguridad para imprimir billetes de curso legal.

Material:

- una máquina de impresión de huecograbado fabricada por Panday-Graph,
- un cilindro de huecograbado fabricado por Ziraba,
- papel de composición fibrosa basada en celulosa natural fabricado en una máquina de papel de forma redonda en la FNMT,

- barniz de larga duración y reticulante fabricados por Sicpa, y
- una dispersión acuosa de una combinación de partículas que consiste en el 50% en peso de partículas de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{8\pm\delta}$ y el 50% en peso de partículas de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{8\pm\delta}$ con un tamaño medio de partícula de 4 μm , donde la composición presenta un máximo de absorción a frecuencias de 15,87GHz y 11,31GHz respectivamente.

Características de las instalaciones y materiales empleados:

- Condiciones de la máquina de impresión en cada cara del papel:

Tensión de desbobinadora: 125 N
 Tensión de bobinadora: 120 N
 Dureza de bobinado: 14%
 Temperatura de túnel de secado: 145°C
 Velocidad de máquina: 90 m/min
 Velocidad de aspiración: 2500 rpm
 Velocidad de soplado: 2400 rpm
 Humedad residual del papel tras secado: 6,1 – 6,8%

- Condiciones del cilindro de huecograbado

Tipo de grabado: químico
 Lineatura: 60 lin/cm
 Profundidad de alveolo: 54 micras
 Tabla: 910 mm
 Diámetro: 200 mm

- Condiciones del barniz y reticulante:

Denominación comercial del barniz: Primer 803696W
 Denominación comercial del reticulante: Primer Aditivo 370010
 Viscosidad del barniz tras adición del reticulante: 20 s CP4
 Viscosidad del barniz para aplicación: 18 s CP4

- Características del papel:

Composición fibrosa: 100% celulosa
 Gramaje: 90 g/m²
 Gramaje tras el proceso de barnizado: 96 g/m²
 Espesor: 115 micras
 Lisura Bendtsen en cara fieltro: < 700 ml/min
 Lisura Bendtsen en cara tela: < 800 ml/min
 Porosidad Bendtsen: < 20 ml/min
 Porosidad Bendtsen tras arrugado: <140 ml/min
 Grado Cobb: 40 – 70 g/cm²
 Cenizas: < 3%
 Opacidad: 84%

Método de realización: Una vez puesta en marcha la máquina de impresión para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, se coloca el cilindro de huecograbado, se coloca la bobina de papel en el eje desbobinador y se distribuye la banda de papel en el circuito de la máquina, se mezcla el barniz con el reticulante en una proporción del 1,5% en peso del segundo sobre el primero, en condiciones de agitación suave en el propio bidón de 20 kg del barniz.

A esta mezcla se añaden 100 ml de la dispersión acuosa de la combinación de partículas definida anteriormente. Una vez asegurada la perfecta dispersión de los componentes se bombea el contenido del bidón al tintero de la máquina de impresión. Se coloca el papel sobre el cilindro de impresión comenzando la aplicación del barniz en todo el ancho de la banda de papel en una de las caras, controlando la humedad final del papel, viscosidad del barniz y las condiciones de máquina durante todo el proceso de impresión. Una vez bobinado el papel a la salida de máquina se extrae la bobina de la bobinadora y se coloca en la desbobinadora en el sentido de desbobinado adecuado para imprimir el barniz en la cara opuesta. Tras la finalización del proceso se deja la bobina en reposo en un tiempo mínimo de revelado de 24 horas a temperatura ambiente (23°C y HR del 50%).

Ejemplo 2. Combinación de partículas que consiste en el 70% en peso de la combinación empleada en el ejemplo 1 y el 30% en peso de partículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como marcadores de seguridad aplicados en la masa del papel de seguridad con destino a la impresión de pasaportes.

Material:

- una máquina de papel de forma redonda,
- una dispersión acuosa de fibras celulósicas convenientemente blanqueadas y refinadas en procesos productivos previos, y

- una dispersión acuosa de una combinación de partículas que consiste en el 70% en peso de la combinación empleada en el ejemplo 1 y el 30% en peso de partículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con un tamaño medio de partícula de 1 μm donde la última partícula presenta un máximo de absorción a la frecuencia de 4,7GHz. Así, la mezcla posee 3 bandas diferentes de absorción.

Método de realización: La dispersión acuosa de fibras celulósicas junto a distintos productos químicos como antiespumantes, agentes retentivos de cargas, agentes fijadores de color, rellenos minerales (por ejemplo, dióxido de titanio o silicato de alúmina), colorantes pigmentarios, reguladores iónicos y de pH y resinas de resistencia en seco (por ejemplo, carboximetilcelulosa), forman la pulpa base para la fabricación de papel con una consistencia o concentración en torno al 3% en peso con respecto a la cantidad de agua utilizada con pH entre 7 y 8. La dispersión acuosa de la combinación de partículas definida anteriormente se funcionalizan para ser catiónicas y para tener capacidad de formar enlaces covalentes con los átomos de oxígeno de los grupos carboxilo de las fibras de celulosa y se colocan en un tanque de dilución de 1000 kg. La dosificación de la dispersión acuosa de la combinación de partículas hacia la tinta de cabecera de máquina provoca en primer lugar una atracción electrostática entre dicha combinación de partículas y las fibras aniónicas para después formar el enlace covalente indicado.

Posteriormente se añade a la pulpa de papel la resina de resistencia en húmedo basada en poliamida-epiclorhidrina que también es de fuerte carácter catiónico y tiene la posibilidad de formar enlaces covalentes semejantes al indicado, y tales enlaces se forman con tantas fibras de celulosa como queden con esta opción y también forma tales enlaces consigo misma para formar la red polimérica necesaria para dotar al papel del nivel de resistencia en húmedo que está especificado. Toda esta masa de fibras de celulosa y aditivos químicos llega posteriormente desde la tinta de cabecera de máquina a la forma redonda donde se forma la capa de papel que forma la hoja final de papel tras los procesos de prensado, secado, encolado y posteriores secado y calandrado. El papel fabricado por estos medios posteriormente se emplea para la impresión de pasaportes.

Ejemplo 3. Combinación de partículas que consiste en el 50% en peso de nanohilos de Fe_3O_4 y el 50% en peso de nanohojas de Fe_3O_4 como marcadores de seguridad aplicados en tinta de impresión serigráfica con una banda iridiscente en papel de seguridad para etiquetas de seguridad.

Material:

- una máquina de impresión de serigrafía fabricada por Stork,
- una pantalla serigráfica fabricada por Stork,
- papel de composición fibrosa basada en celulosa natural fabricado en una máquina de papel de forma redonda en la FNMT,
- tinta iridiscente, antiespumante y reticulante fabricados por Sicpa, y
- una dispersión acuosa de una combinación de partículas que consiste en el 50% en peso de nanohilos de Fe_3O_4 con 30 nm de diámetro y 500 nm de longitud y el 50% en peso de nanohojas de Fe_3O_4 con 100 nm de longitud lateral donde la composición presentar un máximo de absorción a las frecuencias de 8,32GHz y 10,24GHz respectivamente.

Características de las instalaciones y materiales empleados:

- *Condiciones de la máquina de impresión en cada cara del papel:*

Tensión de desbobinadora: 125 N
Tensión de bobinadora: 120 N
Dureza de bobinado: 14%
Temperatura de túnel de secado: 145 °C
Velocidad de máquina: 70 m/min
Velocidad de aspiración: 2500 rpm
Velocidad de soplado: 2400 rpm
Humedad residual del papel tras secado: 6,5%

- *Condiciones de la pantalla serigráfica*

Referencia: RSI900
Desarrollo: 25 2/8 "
Malla: 105
Área abierta: 15%
Espesor: 105 micras
Ancho: 910 mm

- *Condiciones de la tinta iridiscente y aditivos:*

Denominación comercial de la tinta: Tinta serigráfica 5WR1241
Denominación comercial del antiespumante: Aditivo 880775
Denominación comercial del reticulante: Aditivo 370010
Viscosidad de la tinta tras adición del reticulante: 20 s CP4
Viscosidad de la tinta para impresión: 18 s CP4

- *Condiciones principales del papel:*

Composición fibrosa: 100% celulosa de algodón
 Gramaje: 90 g/m²
 Gramaje tras el proceso de barnizado: 96 g/m²
 Espesor: 115 micras
 Lisura Bendtsen en cara fieltro: < 700 ml/min
 Lisura Bendtsen en cara tela: < 800 ml/min
 Porosidad Bendtsen: < 20 ml/min
 Porosidad Bendtsen tras arrugado: <140 ml/min
 Grado Cobb: 40 – 70 g/cm²
 Cenizas: < 3%
 Opacidad: 84%

Método de realización: Una vez puesta en marcha la máquina de impresión para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, se coloca la pantalla serigráfica, se coloca la bobina de papel en el eje desbobinador y se distribuye la banda de papel en el circuito de la máquina se mezcla de la tinta con el reticulante en una proporción del 1,5% en peso del segundo sobre el primero, en condiciones de agitación suave en el propio bidón de 20 kg de la tinta. A esta mezcla se añaden 100 ml de la dispersión acuosa de la combinación de partículas definida anteriormente, y antiespumante en la medida que resulte necesaria en caso de aparición de espumas. Una vez asegurada la perfecta dispersión de los componentes se bombea el contenido del bidón al tintero de la máquina de impresión. Se coloca el papel sobre la pantalla serigráfica de impresión comenzando la impresión de la tinta a través de los agujeros de la pantalla según el diseño gráfico establecido en la misma en una de las caras, controlando la humedad final del papel, viscosidad de la tinta y las condiciones de máquina durante todo el proceso de impresión.

Ejemplo 4. Combinación de partículas que consiste en el 25% en peso de nanohilos de Fe₃O₄, el 25% en peso de nanohojas de Fe₃O₄, el 25% en peso de nanohilos de β-α-MnO₂ y el 25% en peso de microbarras de β-MnO₂ como marcadores de seguridad aplicados en la superficie del papel de seguridad con destino a la impresión de pasaportes.

Material:

- una máquina de papel de forma redonda,
- una dispersión acuosa de fibras celulósicas convenientemente blanqueadas y refinadas en procesos productivos previos, y
- una dispersión acuosa de una combinación de partículas que consiste en el 25% en peso de nanohilos de Fe₃O₄ 30 nm de diámetro y 500 nm de longitud, el 25% en peso de nanohojas de Fe₃O₄ con 100 nm de longitud lateral, el 25% en peso de nanohilos de β-α-MnO₂ con 50 nm de diámetro y 3 μm de longitud y el 25% en peso de microbarras de β-MnO₂ con 4 μm de diámetro y 8 μm de longitud donde la composición presenta un máximo de absorción a las frecuencias de 8,32 GHz y 10,24 GHz, 5,3 GHz y 1,4 GHz respectivamente.

Método de realización: La dispersión acuosa de fibras celulósicas junto a distintos productos químicos como antiespumantes, agentes retentivos de cargas, agentes fijadores de color, rellenos minerales como dióxido de titanio o silicato de alúmina, colorantes pigmentarios, reguladores iónicos y de pH y resinas de resistencia en seco como carboximetilcelulosa, forman la pulpa base para la fabricación de papel con una consistencia o concentración en torno al 3% en peso con respecto a la cantidad de agua utilizada con pH entre 7 y 8.

Posteriormente se añade a la pulpa de papel la resina de resistencia en húmedo basada en poliamida-epiclorhidrina que es también de fuerte carácter catiónico y tiene la posibilidad de formar enlaces covalentes semejantes al indicado y tales enlaces se forman con tantas fibras de celulosa como queden con esta opción y también forma tales enlaces consigo misma para formar la red polimérica necesaria para dotar al papel del nivel de resistencia en húmedo que esté especificado. Toda esta masa de fibras de celulosa y aditivos químicos llegan posteriormente desde la tinta de cabecera de máquina a la forma redonda donde se forma la capa de papel tras los procesos de prensado y secado.

Tras el secado el papel pasará a la zona de encolado donde se sumergirá en una bandeja que contendrá una dilución de agentes de encolado basados en alcohol polivinílico (referencia Airvol 103 fabricado por Air Products & Chemical) donde se habrán añadido 100 ml de dispersión acuosa de dicha combinación de partículas convenientemente funcionalizadas para tener capacidad de formar enlaces covalentes con los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo del agente encolante por cada 100 litros de agente encolante. Posteriormente el papel se seca y calandra hasta obtener una humedad absoluta del papel del 5%. El papel fabricado por estos medios posteriormente se emplea para la impresión de pasaportes.

Ejemplo 5. Combinación de partículas que consiste en el 25% en peso de nanohilos de β-α-MnO₂ y el 75% en peso de microbarras de β-MnO₂ como marcadores de seguridad aplicados en la capa de recubrimiento de papel con destino a impresión de etiquetas de seguridad autoadhesivas.

Material:

- una máquina de recubrimiento con cuchilla que se suministra con una lechada de recubrimiento preparada previamente según la siguiente fórmula especialmente indicada para un uso de papel recubierto en técnicas de impresión de offset para etiquetas autoadhesivas de seguridad, y
- una dispersión acuosa de partículas que consiste en el 25% en peso de nanohilos de $\beta\alpha\text{-MnO}_2$ con 50 nm de diámetro y 3 μm de longitud y el 75% en peso de microbarras de $\beta\text{-MnO}_2$ con 4 μm de diámetro y 8 μm de longitud donde la composición presenta un máximo de absorción a las frecuencias de 5,3 GHz y 1,4 GHz respectivamente.

Características de las instalaciones y materiales empleados:

- *Rellenos minerales*: 80% de carbonato cálcico (Ref Albacar HO Slurry fabricado por Specialty Minerals) y 20% de caolín (referencia Supragloss 95 fabricado por Imerys) para obtener 50 partes de la lechada.
- *Aglutinante sintético*: 10 partes de látex de estireno butadieno (referencia Styronal D-517 fabricado por BASF).
- *Coaglutinante sintético*: 2 partes (referencia Acronal 700 L fabricado por BASF).
- *Espesante*: 1 parte de carboximetilcelulosa.
- *Agente insolubilizante*: 1 parte (referencia Basocoll OV fabricado por BASF).
- *Aditivos*: 1 parte hidróxido sódico.
- *Dispersión acuosa de partículas como se define anteriormente*: 1 parte.
- *Agua*: El resto hasta las 100 partes.
- *Papel autoadhesivo que se va a recubrir*:
 Gramaje total: 200 g/m²
 Gramaje soporte siliconado: 82 g/m²
 Gramaje adhesivo: 20 g/m²
- *Composición fibrosa del frontal*: 100% celulosa procedente de pasta mecánica.
- *Condiciones de la máquina de recubrimiento*:
 Tensión de desbobinadora: 1000 N
 Tensión de bobinadora: 120 N
 Dureza de bobinado: 14%
 Temperatura de túnel de secado: 145°C
 Velocidad de máquina: 150 m/min
 Humedad residual del papel tras secado: 6,5%
- *Características del papel recubierto*:
 Gramaje total: 220 g/m²
 Gramaje capa recubierta: 20 g/m²
 Lisura Bekk en cara recubierta: 200 seg
 Cenizas: 20%
 Opacidad: 84%

Método de realización: Una vez puesta en marcha la máquina de recubrimiento para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, se coloca la bobina de papel en el eje desbobinador y se distribuye la banda de papel en el circuito de la máquina se dosifica la lechada de recubrimiento a la bandeja de la cuchilla recubridora y se comienza el proceso de recubrimiento según las condiciones de máquina establecidas hasta acabar la bobina. Tras el proceso de recubrimiento, la bobina de papel se calandra hasta alcanzar la lisura establecida y se corta al formato necesario para el posterior proceso de impresión en pliego o en bobina de las etiquetas de seguridad.

Ejemplo 6 – Combinación de partículas que consiste en el 10% en peso de nanohojas de Fe_3O_4 y el 90% en peso de nanopartículas de $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ como marcadores de seguridad aplicados en la capa recubierta de papel con destino a impresión de sellos de correo postal.

Material:

- una máquina de recubrimiento filmpress que se suministra con una lechada de recubrimiento preparada previamente según la siguiente fórmula de forma que el tipo y características del recubrimiento obtenido está especialmente indicado para un uso del papel recubierto en impresión por técnicas de huecograbado para sellos de correo postal, y
- una dispersión acuosa de partículas que consiste en el 10% en peso de nanohojas de Fe_3O_4 con 100 nm de longitud lateral y el 90% en peso de nanopartículas de $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ con 40 nm de diámetro donde la composición presenta un máximo de absorción a las frecuencias de 10,24 GHz y 8,5 GHz respectivamente.

Características de las instalaciones y materiales empleados:

- *Rellenos minerales*: 50 partes de caolín (referencia Supragloss 95 fabricado por Imerys).

- *Aglutinante sintético*: 12 partes de látex de estireno butadieno (referencia L-8000 fabricado por EOC Polymers).
- *Coaglutinante sintético*: 2 partes (referencia Acronal 700 L fabricado por BASF).
- *Espesante*: 1 parte de carboximetilcelulosa.
- 5 - *Insolubilizante*: 1 parte (referencia Basocoll OV fabricado por BASF).
- *Aditivos*: 1 parte hidróxido sódico.
- *Dispersión acuosa de partículas como se define anteriormente*: 1 parte.
- *Agua*: El resto hasta las 100 partes.
- *Papel soporte que se va recubrir*:
 - 10 Gramaje total: 90 g/m²
 - Espesor: 120 micras
 - Composición fibrosa: 100% celulosa procedente de pasta mecánica
- *Condiciones de la máquina de recubrimiento*:
 - 15 Tensión de desbobinadora: 800 N
 - Tensión de bobinadora: 120 N
 - Dureza de bobinado: 14%
 - Temperatura de túnel de secado: 150°C
 - Velocidad de máquina: 170 m/min
 - Humedad residual del papel tras secado: 5,5%
- 20 - *Características del papel recubierto*:
 - Gramaje total: 110 g/m²
 - Gramaje capa recubierta: 20 g/m²
 - Lisura Bekk en cara recubierta: 1800 seg
 - Cenizas: 15%
 - 25 Opacidad: 80%

30 Método de realización: Una vez puesta en marcha la máquina de recubrimiento para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, se coloca la bobina de papel en el eje desbobinador y se distribuye la banda de papel en el circuito de la máquina se dosifica la lechada de recubrimiento a la bandeja para suministrar a los cilindros en contacto con el papel y comienza el proceso de recubrimiento según las condiciones de máquina establecidas hasta acabar la bobina. Tras el proceso de recubrimiento, la bobina de papel se calandra hasta alcanzar la lisura establecida y se corta al formato necesario para el posterior proceso de impresión en pliego o en bobina de los sellos de correo postal.

35 *Ejemplo 7 – Combinación de partículas que consiste en el 10% en peso de nanohojas de Fe₃O₄ y el 40% en peso de nanopartículas de Fe₃O₄ y el 50% en peso de partículas de Ba_{0,9}Co_{0,2}Sm_{0,1}Fe₁₆O₂₇ como marcadores de seguridad aplicados en la capa engomada de papel con destino a impresión de precintos fiscales o etiquetas de seguridad engomados.*

40 Material:

- una máquina de recubrimiento filmpress que se suministra con una lechada de goma rehumedecible acondicionada previamente y que está especialmente indicada para el uso del papel engomado para técnicas de impresión de Offset para precintos fiscales o etiquetas de seguridad engomadas,
- la lechada de goma rehumedecible empleada que está basada en acetato de polivinilo, referencia A-4524
- 45 - fabricada por Henkel Adhesives & Technologies, y
- una dispersión acuosa de partículas que consiste en el 10% en peso de nanohojas de Fe₃O₄ con 100 nm de longitud lateral y el 40% en peso de nanopartículas de Fe₃O₄ con 40 nm de diámetro y el 50% en peso de partículas de Ba_{0,9}Co_{0,2}Sm_{0,1}Fe₁₆O₂₇ con morfología de plaqueta con 3 µm de diámetro y 0,25 µm de espesor donde la composición presenta un máximo de absorción a las frecuencias de 10,24 GHz, 8,2 GHz
- 50 y 15 GHz respectivamente.

Características de las instalaciones y materiales empleados:

- Por cada tanque de 1000 kg de lechada de goma se añade 1 litro de dispersión acuosa de la combinación de partículas definida anteriormente, y 1400 gramos de colorante alimentario de color verde con referencia Verde Carta DAM Líquido fabricado por Clariant previamente preparado mezclando 1 parte del colorante señalado con 3 partes de agua.
- *Características del papel soporte para que se va a engomar*:
 - 60 Gramaje total: 95 g/m²
 - Espesor: 98 micras
 - Composición fibrosa: 100% celulosa procedente de pasta mecánica
- *Condiciones de la máquina de recubrimiento*:
 - 65 Tensión de desbobinadora: 800 N
 - Tensión de bobinadora: 120 N
 - Dureza de bobinado: 45%
 - Temperatura de túnel de secado: 130°C

Velocidad de máquina: 140 m/min
Humedad residual del papel tras secado: 5,5%

- *Características del papel engomado:*

- 5 Gramaje total: 105 g/m²
Gramaje capa recubrimiento: 10 g/m²
Adherencia goma rehumedecible: 25 gF/mm
Cenizas: 10%
Opacidad: 80%

- 10 Método de realización: Una vez puesta en marcha la máquina de recubrimiento empleada para aplicar la goma rehumedecible hasta alcanzar las condiciones de máquina establecidas, se coloca la bobina de papel en el eje desbobinador y se distribuye la banda de papel en el circuito de la máquina se dosifica la lechada de goma a la bandeja de alimentación de los cilindros en contacto con el papel y se comienza el proceso de engomado según las condiciones de máquina establecidas hasta acabar la bobina. Tras el proceso de engomado, la bobina de papel se
- 15 corta al formato necesario para el posterior proceso de impresión en pliego o en bobina de los precintos fiscales o etiquetas de seguridad engomadas.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición que comprende la combinación de al menos dos tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los al menos dos tipos de partículas tiene diferente tamaño y/o morfología, donde la variación en la distribución del tamaño de partícula es menor del 20% del tamaño de partícula medio y donde los materiales óxidos inorgánicos tienen al menos un metal de transición o un elemento lantánido, y propiedades de absorción de ondas de radiofrecuencia, para preparar o marcar un documento o artículo de seguridad.
2. Composición de seguridad que comprende la combinación de al menos dos tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los al menos dos tipos de partículas tiene diferente tamaño y/o morfología, donde la variación en la distribución del tamaño de partícula es menor del 20% del tamaño de partícula medio y donde los materiales óxidos inorgánicos tienen al menos un elemento lantánido, y propiedades de absorción de ondas de radiofrecuencia.
3. Un artículo, documento o elemento de seguridad que comprende una composición que comprende la combinación de al menos dos tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los al menos dos tipos de partículas tiene diferente tamaño y/o morfología, donde la variación en la distribución del tamaño de partícula es menor del 20% del tamaño de partícula medio y donde los materiales óxidos inorgánicos contienen al menos un metal de transición o un elemento lantánido, y propiedades de absorción de ondas de radiofrecuencia.
4. El artículo, documento o elemento de seguridad según la reivindicación 3, donde los al menos dos tipos de partículas tienen la misma composición química.
5. El artículo, documento o elemento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 4, donde la composición tiene al menos dos bandas de absorción de ondas de radiofrecuencia a frecuencias específicas.
6. El artículo, documento o elemento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, donde los materiales óxidos inorgánicos tienen una estructura cristalina.
7. El artículo, documento o elemento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, donde los materiales óxidos inorgánicos tienen una estructura de tipo wurtzita, espinela, ferrita, granate o perovskita.
8. El artículo, documento o elemento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, donde las partículas, o el agregado de las partículas, tienen un tamaño promedio de entre 1 y 45 μm .
9. El artículo o documento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, seleccionado de entre documentos de identificación, billetes de banco, cheques, sellos y papel timbrado, etiquetas y entradas.
10. El elemento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, seleccionado de entre papel de seguridad, masa de papel, hilos de seguridad, fibrillas de seguridad, tintas de seguridad, marcas de agua, efectos táctiles, tiras celulósicas, planchetes, hologramas, pigmentos o sustancias de seguridad, láminas plásticas, sustratos poliméricos.
11. Un método para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, que comprende medir la absorción de radiofrecuencia de dicho documento, artículo o elemento de seguridad para determinar la presencia de una composición que comprende la combinación de al menos dos tipos de partículas de materiales óxidos inorgánicos, donde cada uno de los al menos dos tipos de partículas presenta diferente tamaño y/o morfología, donde la variación en la distribución del tamaño de partícula es menor del 20% del tamaño de partícula medio y donde los materiales óxidos inorgánicos contienen al menos un metal de transición o un elemento lantánido, y propiedades de absorción de ondas de radiofrecuencia.
12. El método según la reivindicación 11, que comprende:
 - (a) irradiar el documento, artículo o elemento de seguridad con radiación de radiofrecuencia; y
 - (b) determinar la absorción de la radiación de radiofrecuencia que atraviesa el documento o artículo de seguridad.
13. El método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, que comprende:
 - (a) irradiar el documento, artículo o elemento de seguridad con radiación de radiofrecuencia;
 - (b) medir la intensidad de la radiación de radiofrecuencia tras atravesar el documento, artículo o elemento de seguridad;
 - (c) medir la intensidad de la radiación de radiofrecuencia tras atravesar una región de espacio libre; y

(d) comparar la intensidad de las señales de las etapas (b) y (c), para determinar la absorción de la radiación de radiofrecuencia que atraviesa el documento, artículo o elemento de seguridad.

5 14. El método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, donde la radiación de radiofrecuencia usada para irradiar el documento, artículo o elemento de seguridad tiene una frecuencia entre 3 KHz y 300 GHz.

15. Un aparato para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, que comprende:

- 10
- una antena emisora de radiación de radiofrecuencia (2),
 - una primera antena receptora de señal de radiación de radiofrecuencia (3),
 - una segunda antena receptora de referencia para la recepción de radiación de radiofrecuencia (1),

15 donde la primera y segunda antenas receptoras (1, 3) están dispuestas a uno y otro lado de la antena emisora (2) y donde entre la antena emisora (2) y la primera antena receptora (3) hay unos medios de soporte (4) para apoyar el documento (5) que se va a analizar de modo que cuando el documento (5) está en dicho soporte (4) en modo operativo, el documento (5) está colocado entre la antena emisora (2) y la primera antena receptora (3) y donde además el aparato dispone de:

- 20
- unos medios de cálculo (6),
 - unos primeros medios de lectura de la señal (7) conectados con la primera antena receptora (3) y adecuados para dar el valor de la señal medida a los medios de cálculo (6),
 - unos segundos medios de lectura de la señal (8) conectados con la segunda antena receptora (1) y adecuados para dar el valor de referencia medido a los medios de cálculo (6),

25 donde los medios de cálculo (6) disponen de una salida (9) y están adaptados para determinar si la diferencia de valores entre el valor de la señal medida en la primera antena receptora (3) y el valor de la señal de referencia medida en la segunda antena receptora (1) se encuentra en un intervalo preestablecido dando dicho resultado en la salida (9).

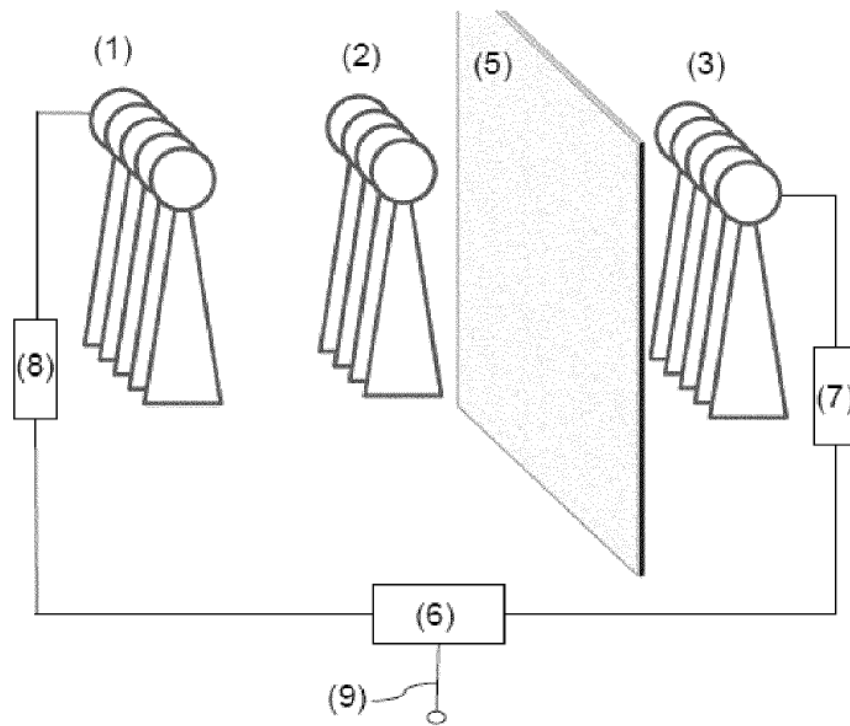


Figura 1

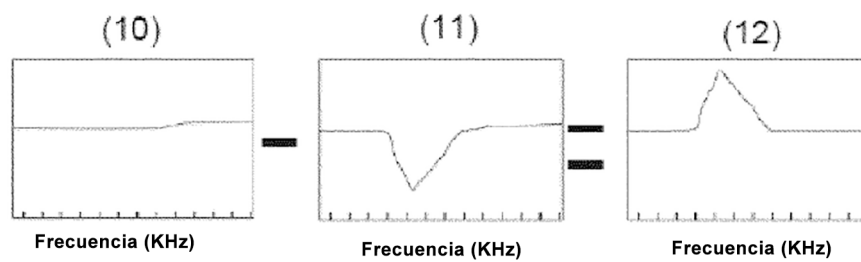


Figura 2

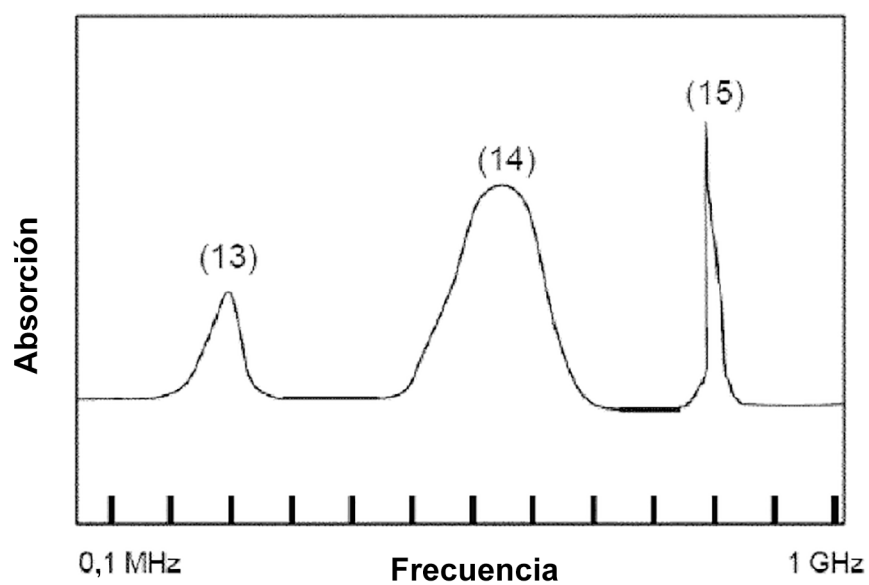


Figura 3