



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 735 637

51 Int. Cl.:

B41M 3/14 (2006.01) C09D 11/037 (2014.01) C09D 11/50 (2014.01) B42D 25/378 (2014.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 27.05.2014 PCT/EP2014/060940

(87) Fecha y número de publicación internacional: 18.12.2014 WO14198530

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 27.05.2014 E 14726972 (4) (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 01.05.2019 EP 3008140

(54) Título: Marcas termosensibles de indicación de manipulación indebida

(30) Prioridad:

12.06.2013 US 201361834201 P

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 19.12.2019

(73) Titular/es:

SICPA HOLDING SA (100.0%) Avenue de Florissant 41 1008 Prilly, CH

(72) Inventor/es:

GAZAWAY, TONI LEE; CLASSICK, TOM; VEREEN, JOHN y LIEU, HAU

(74) Agente/Representante:

TORO GORDILLO, Ignacio

DESCRIPCIÓN

Marcas termosensibles de indicación de manipulación indebida

5 CAMPO DE LA INVENCIÓN

10

25

35

40

45

50

55

60

La presente invención se refiere al campo de las tintas ópticamente variables termosensibles y marcas de indicación de manipulación indebida que se obtienen de las mismas. En particular, la presente invención se refiere al campo de un cambio irreversible en el color y / o un cambio en la estructura tras un intento de manipulación indebida contra artículos o elementos que comprenden dichas marcas de indicación de manipulación indebida a través del uso de la variación de temperatura.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Con la calidad en constante mejora de las impresiones y las fotocopias a color y en un intento por proteger documentos de valor elevado y artículos de valor elevado tales como billetes de banco, documentos de identidad y bienes de valor elevado, la práctica convencional ha sido la incorporación de diversos elementos de seguridad en o sobre estos documentos o artículos. Los ejemplos típicos de los elementos de seguridad incluyen hilos o bandas de seguridad, ventanas, fibras, planchetes, láminas, calcomanías, hologramas, marcas de agua, tintas de seguridad o composiciones que comprenden unas partículas de pigmento ópticamente variables, partículas de pigmento ópticamente variables magnéticas o magnetizables, partículas de pigmento termocrómicas, partículas de pigmento fotocrómicas, compuestos luminiscentes, de absorción de infrarrojos, de absorción ultravioleta o magnéticos.

Hoy en día, la falsificación es un problema global que tiene un impacto no solo sobre los fabricantes sino también sobre los consumidores y los gobiernos. De hecho, la falsificación también puede tener un impacto sobre las recaudaciones gubernamentales ya que la misma afecta a la recaudación de impuestos, por ejemplo, para cigarrillos y bebidas alcohólicas debido a la existencia de un mercado negro en el que es imposible rastrear y realizar un seguimiento de los productos falsificados (de contrabando, desviados, etc.) sin sello fiscal válido alguna.

30 Se han desarrollado diversas soluciones en el campo del embalaje o como una protección para elementos o bienes y se usan principalmente para documentos de valor elevado o artículos de valor elevado. Estas soluciones incluyen la incorporación de estructuras de evidencia de manipulación indebida o estructuras de evidencia de seguridad de manipulación indebida con huecos que incluyen una prueba de cualquier alteración o manipulación de embalajes o elementos o bienes que pueda haber tenido lugar.

Por ejemplo, las etiquetas o elementos cuya función principal es la seguridad y la prevención de la falsificación o la reproducción ilegal de artículos de valor elevado se pueden retirar o desacoplar por la fuerza con el objeto fraudulento de reutilizar los mismos en artículos de un valor menor. Los ejemplos típicos de tales actividades fraudulentas incluyen el aumento de la temperatura para poder retirar las etiquetas o elementos intactos y permitiendo de ese modo su reutilización en otros artículos menos valiosos o falsos. La necesidad de seguridad y de identificación de cualquier manipulación indebida que podría haber tenido lugar involucra muchos y muy diversificados campos incluyendo, sin limitación, el sector industrial alimentario y vinícola, el sector industrial de la cosmética, el sector industrial farmacéutico, el sector industrial del procesamiento de alimentos, el sector industrial eléctrico / electrónico, sellos fiscales o banderolas. Para superar esas actividades fraudulentas, se han desarrollado diversas soluciones e incluyen, por ejemplo, la incorporación de estructuras de evidencia de manipulación indebida o estructuras de evidencia de seguridad de manipulación indebida con huecos que incluyen una prueba de cualquier alteración o manipulación que pueda haber tenido lugar.

Por ejemplo, se han usado unos materiales de indicación de temperatura capaces de cambiar su tono de color tras la exposición a una temperatura definida como un medio para detectar si un producto particular experimentó o se expuso, o no, a una temperatura que superara un nivel previamente determinado. Los ejemplos de los materiales de indicación de temperatura conocidos incluyen sustancias termofusibles e indicadores de ácido - base, siendo los materiales de indicación de temperatura unos indicadores de temperatura reversibles debido a que los mismos experimentan un cambio de color tras el calentamiento y el tono de color de los mismos vuelve al original cuando estos se enfrían.

El documento US 2013/0014690 divulga un indicador de gestión de temperatura que es capaz de indicar unos intervalos de temperatura específicos por medio de unos cambios de color reversibles. El indicador de gestión de temperatura divulgado comprende un miembro de indicación de temperatura reversible que incluye unas partículas de pigmento de indicación de temperatura reversibles carentes de mercurio, estando dispersadas las partículas de pigmento en una resina. Adicionalmente, se divulga que un miembro de indicación de temperatura irreversible adicional se puede disponer sobre una placa de base de indicador, incluyendo el miembro de indicación de temperatura irreversible un material de base absorbente de sustancia termofusible o un material permeable a sustancia termofusible.

El documento US 2001/0044014 divulga una composición termosensible irreversible que comprende una mezcla de una sustancia termofusible granular o en polvo que tiene un punto de fusión que se corresponde con una temperatura que se va a registrar y un colorante difusible granular o en polvo en la sustancia termofusible fundida a través de dispersión o disolución. Se divulga adicionalmente un indicador termosensible que comprende un sustrato que se proporciona sobre el mismo con la tinta termosensible impresa.

Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de una solución que combine una seguridad elevada frente a la falsificación y la reproducción ilegal así como que evite la falsificación, la manipulación, la alteración o la desviación de bienes, artículos, elementos o embalajes que contengan cualquier producto valioso.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

10

15

35

40

45

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es la provisión de unas composiciones de tinta ópticamente variables que comprenden una pluralidad de partículas de pigmento ópticamente variables y una pluralidad de esferas térmicamente expansibles, preferentemente dicha pluralidad de partículas de pigmento ópticamente variables se seleccionan de entre el grupo que consiste en partículas de pigmento de interferencia de película delgada, partículas de pigmento de cristal líquido colestérico y mezclas de las mismas.

La materia objeto de la presente invención se define en las reivindicaciones 1 - 19 tal como se adjuntan. Las formas de realización que se describen en el presente documento que no son cubiertas por las reivindicaciones sirven meramente para ilustrar el contexto técnico de la presente invención.

En el presente documento se divulgan y se reivindican unas marcas de indicación de manipulación indebida sobre un sustrato o un artículo, comprendiendo dichas marcas de indicación de manipulación indebida la composición de tinta ópticamente variable que se describe en el presente documento, los procesos para fabricar las marcas de indicación de manipulación indebida que se describen en el presente documento y unas marcas de indicación de manipulación indebida que se obtienen a partir de los mismos. Los procesos para fabricar las marcas de indicación de manipulación indebida que se describen en el presente documento comprenden aplicar sobre el sustrato o el artículo, preferentemente por un proceso de impresión que se selecciona de entre el grupo que consiste en impresión en pantalla, impresión flexográfica y huecograbado, la composición de tinta ópticamente variable que se describe en el presente documento.

En el presente documento se divulgan y se reivindican unos sustratos o artículos que comprenden la tinta ópticamente variable que se describe en el presente documento o la marca de indicación de manipulación indebida que se describe en el presente documento.

En el presente documento se divulgan y se reivindican usos de la composición de tinta ópticamente variable que se describe en el presente documento o la marca de indicación de manipulación indebida que se describe en el presente documento como una prueba de una acción ilegal, preferentemente una manipulación indebida que comprende un aumento de la temperatura de al menos 35 °C así como usos de la pluralidad de esferas térmicamente expansibles que se describen en el presente documento en la composición de tinta ópticamente variable que comprende una pluralidad de partículas de pigmento ópticamente variables, que se seleccionan preferentemente de entre el grupo que consiste en partículas de pigmento de interferencia de película delgada, partículas de pigmento de interferencia revestidas, partículas de pigmento de cristal líquido colestérico y mezclas de las mismas, que se describe en el presente documento como un agente de manipulación indebida en el caso de una acción ilegal, preferentemente una actividad de manipulación indebida que comprende un aumento de la temperatura de al menos 35 °C.

En el presente documento se divulgan y se reivindican métodos para detectar, revelar o indicar una acción ilegal, preferentemente una actividad de manipulación indebida, contra un artículo o elemento, comprendiendo dicha actividad de manipulación indebida un aumento de la temperatura de al menos 35 °C, en donde el método comprende añadir la pluralidad de esferas térmicamente expansibles que se describen en el presente documento en la composición de tinta ópticamente variable que comprende una pluralidad de partículas de pigmento ópticamente variables que se seleccionan preferentemente de entre el grupo que consiste en partículas de pigmento de interferencia de película delgada, partículas de pigmento de interferencia revestidas, partículas de pigmento de cristal líquido colestérico y mezclas de las mismas, que se describen en el presente documento antes de la aplicación de dicha tinta ópticamente variable sobre dicho artículo o elemento.

60 En el presente documento se divulgan y se reivindican métodos para detectar una actividad de manipulación indebida de una marca sobre un sustrato, comprendiendo la actividad de manipulación indebida un aumento de la temperatura de al menos 35 °C e incluyendo la marca la composición de tinta ópticamente variable que se describe en el presente documento, comprendiendo los métodos detectar un cambio irreversible en el color y / o un cambio en la estructura de la marca.

Al contrario que en el estado nativo o no manipulado indebidamente en el que la marca de indicación de manipulación indebida muestra propiedades de variación cromática como una característica de seguridad descubierta, la marca de indicación de manipulación indebida calentada por la fuerza muestra un color irreversible que inhibe plenamente la observación de las propiedades de variación cromática de la marca de indicación de manipulación indebida nativa. De hecho, tras la interacción con el calor, la marca de indicación de manipulación indebida experimenta un cambio irreversible en el color y / o un cambio en la estructura. Además del cambio permanente en el color y el cambio permanente en la estructura, la tinta ópticamente variable o la marca de indicación de manipulación indebida calentada muestra una adhesión reducida al sustrato sobre el cual se aplica la misma. Por lo tanto, la marca de indicación de manipulación indebida de acuerdo con la presente permite una detección fácil de una actividad de manipulación indebida fraudulenta y volver inoperativa una marca manipulada de forma indebida. Por ejemplo, un aumento de la temperatura con el objeto de retirar por la fuerza la marca de indicación de manipulación indebida de la presente invención volvería su reutilización en otro documento o artículo menos valioso o un documento o artículo falso imposible sin detección.

Debido a la presencia de la pluralidad de esferas térmicamente expansibles que se describen en el presente documento en las tintas ópticamente variables que se aplican como una marca de indicación de manipulación indebida sobre un artículo o elemento, cualquier intento de manipulación indebida contra el artículo o elemento se puede verificar con facilidad. Por lo tanto, la presente invención proporciona una solución eficiente y muy segura que combina un elevado nivel de seguridad frente a la falsificación y la reproducción ilegal con una detección eficiente y fácil de la variación de temperatura. Por lo general, cualquier intento de manipulación indebida contra un artículo o elemento usando un aumento fraudulento de la temperatura incluye o comprende un aumento de temperatura de un aumento de al menos 35 °C, al menos 40 °C, al menos 45° o al menos 50 °C.

Además de la evidencia de una actividad de manipulación indebida que es proporcionada por la presente invención, la presente invención proporciona, de forma ventajosa, una solución para evaluar si un producto sensible tal como, por ejemplo, un artículo farmacéutico, un producto alimentario o un artículo eléctrico / electrónico experimentó un aumento de la temperatura que puede ser perjudicial para la seguridad de los clientes.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Definiciones

10

25

30

35

40

45

50

55

65

Las siguientes definiciones se han de usar para interpretar el significado de las expresiones que se analizan en la descripción y que se enumeran en las reivindicaciones.

De acuerdo con lo que se usa en el presente documento, el artículo "un" o "una" indica uno, así como también más de uno o una y no necesariamente limita su referente sustantivo al singular.

De acuerdo con lo que se usa en el presente documento, la expresión "aproximadamente" significa que la cantidad o el valor en cuestión puede ser el valor especificado, o algún otro valor cercano. Por lo general, la expresión "aproximadamente" que denota un cierto valor está destinado a denotar un intervalo de ± 5 % del valor. Como un ejemplo, la frase "aproximadamente 100" se refiere a un intervalo de 100 ± 5, es decir, el intervalo de 95 a 105. De forma preferente, el intervalo que se denota mediante la expresión "aproximadamente" denota un intervalo dentro de un ± 3 % del valor, más preferentemente ± 1 %. Por lo general, cuando se usa la expresión "aproximadamente", se puede esperar que los resultados o efectos similares de acuerdo con la invención se puedan obtener dentro de un intervalo de ± 5 % del valor indicado.

De acuerdo con lo que se usa en el presente documento, la expresión "y / o" o "al menos un" significa que o bien todos o solo uno de los elementos de dicho grupo pueden estar presentes. Por ejemplo, "A y / o B" o "al menos uno de A y B" significará "solo A, o solo B, o tanto A como B". En el caso de "solo A", la expresión también abarca la posibilidad de que B esté ausente, es decir, "solo A, pero no B".

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "al menos" tiene por objeto definir uno o más de uno, por ejemplo uno o dos o tres.

La expresión "comprende" de acuerdo con lo que se usa en el presente documento pretende ser no exclusiva y abierta. De este modo, por ejemplo una composición que comprende un compuesto A puede incluir otros compuestos además de A.

60 La expresión "manipulación indebida" quiere decir una interferencia no autorizada con un sustrato, artículo o elemento, ya sea para el fin de falsificación o de sustitución.

Los elementos ópticamente variables (a los que también se hace referencia en la técnica como elementos goniocromáticos o de variación cromática) muestran un color dependiente del ángulo de visión o del ángulo de incidencia, y se usan para proteger documentos o artículos de valor elevado frente a la falsificación y / o la reproducción ilegal por medio de equipo de oficina de escaneo, impresión y copia a color comúnmente disponible.

Por ejemplo, los revestimientos o capas que comprenden unas partículas de pigmento ópticamente variables muestran una variación cromática tras la variación del ángulo de visión (por ejemplo, de un ángulo de visión de aproximadamente 90° con respecto al plano de los revestimientos o capas a un ángulo de visión de aproximadamente 22,5° con respecto al plano del revestimiento o capa) de una impresión a color CI1 (por ejemplo, color verde) a una impresión a color CI2 (por ejemplo, color azul). Además de la seguridad descubierta proporcionada por la propiedad de cambio de color de las partículas de pigmento ópticamente variables, lo que permite una detección, un reconocimiento y / o una discriminación fácil de los artículos o documentos de valor elevado frente a sus posibles falsificaciones con los sentidos humanos sin ayuda alguna, la propiedad de variación cromática de las partículas de pigmento ópticamente variables se pueden usar como una herramienta legible por máquina para el reconocimiento de los artículos o documentos de valor elevado. Por lo tanto, las propiedades de variación cromática de las partículas de pigmento ópticamente variables se pueden usar de forma simultánea como una característica de seguridad encubierta o semi-encubierta en un proceso de autenticación en el que se analizan las propiedades ópticas (por ejemplo, espectrales) de las partículas de pigmento.

10

25

30

35

40

45

50

55

60

65

La composición de tinta ópticamente variable de acuerdo con la presente invención comprende una pluralidad de partículas de pigmento ópticamente variables que se seleccionan de entre el grupo que consiste en partículas de pigmento de interferencia de película delgada, partículas de pigmento de cristal líquido colestérico y mezclas de las mismas. Las partículas de pigmento ópticamente variables se encuentran preferentemente presentes en una cantidad de aproximadamente un 10 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso y más preferentemente de aproximadamente un 12 % en peso y aproximadamente un 35 % en peso, basándose los porcentajes en peso en el peso total de la composición de tinta ópticamente variable.

Algunas partículas de pigmento magnéticas de interferencia de película delgada adecuadas que muestran características ópticamente variables son conocidas por los expertos en la materia y se divulgan, por ejemplo, en los documentos US 4.705.300; US 4.705.356; US 4.721.271; US 5.084.351; US 5.214.530; US 5.281.480; US 5.383.995; US 5.569.535, US 5.571624, y en documentos relacionados con estos. Cuando al menos una parte de las partículas de pigmento ópticamente variables está constituida por partículas de pigmento de interferencia de película delgada, se prefiere que las partículas de pigmento magnéticas de interferencia de película delgada comprendan una estructura de múltiples capas de reflector / dieléctrico / absorbente de Fabry Perot y más preferentemente una estructura de múltiples capas de absorbente / dieléctrico / reflector / dieléctrico / absorbente de Fabry Perot, en donde las capas de absorbente están parcialmente transmitiendo y parcialmente reflejando, las capas de dieléctrico están transmitiendo y la capa reflectante está reflejando la luz entrante. De forma preferente, la capa de reflector se selecciona de entre el grupo que consiste en metales, aleaciones de metal y combinaciones de los mismos, que se seleccionan preferentemente de entre el grupo que consiste en metales reflectantes, aleaciones de metales reflectantes y combinaciones de los mismos y que se seleccionan más preferentemente de entre el grupo que consiste en aluminio (Al), cromo (Cr), níquel (Ni) y mezclas de los mismos y aún más preferentemente aluminio (AI). De forma preferente, las capas de dieléctrico se seleccionan, de forma independiente, de entre el grupo que consiste en fluoruro de magnesio (MgF2), dióxido de silicio (SiO2) y mezclas de los mismos y más preferentemente fluoruro de magnesio (MgF₂). De forma preferente, las capas de absorbente se seleccionan, de forma independiente, de entre el grupo que consiste en cromo (Cr), níquel (Ni), aleaciones metálicas y mezclas de los mismos y más preferentemente cromo (Cr). Cuando al menos una parte de las partículas de pigmento ópticamente variables está constituida por partículas de pigmento de interferencia de película delgada, se prefiere en particular que las partículas de pigmento de interferencia de película delgada comprendan una estructura de múltiples capas de absorbente / dieléctrico / reflector / dieléctrico / absorbente de Fabry Perot que comprende una estructura de múltiples capas de Cr / MgF₂ / Al / MgF₂ / Cr.

Los cristales líquidos en la fase colestérica muestran un orden molecular en forma de superestructura helicoidal que es perpendicular con respecto a los eies longitudinales de sus moléculas. La superestructura helicoidal se origina de una modulación de índice de refracción periódica de principio a fin del material de cristal líquido, lo que conduce, a au vez, a una transmisión / reflexión selectiva de unas longitudes de onda determinadas de la luz (efecto de filtro de interferencia). Los polímeros de cristal líquido colestérico se pueden obtener al someter una o más sustancias reticulables (compuestos nemáticos) con una fase quiral a alineación y orientación. La situación particular de la disposición molecular helicoidal conduce a unos materiales de cristal líquido colestérico que muestran la propiedad de reflejar una componente de luz circularmente polarizada dentro de un intervalo de longitud de onda determinado. El paso (es decir, la distancia a lo largo de la cual se completa una rotación plena de 360° de la disposición helicoidal) se puede ajustar en particular mediante la variación de factores seleccionables incluyendo la temperatura y la concentración de disolventes, mediante el cambio de la naturaleza del componente o componentes quirales y la relación de los compuestos nemáticos y quirales. La reticulación bajo la influencia de la radiación UV congela el paso en un estado previamente determinado mediante la fijación de la forma helicoidal deseada de tal modo que el color de los materiales de cristal líquido colestérico resultantes ya no depende de factores externos tales como la temperatura. Los materiales de cristal líquido colestérico se pueden conformar entonces para dar unas partículas de pigmento de cristal líquido colestérico mediante la trituración posterior del polímero hasta el tamaño de partícula de pigmento deseado. En los documentos 5.211.877; US 5.362.315 y US 6.423.246 y en los documentos EP 1 213 338 B1; EP 1 046 692 B1 y EP 0 601 483 B1 se divulgan ejemplos de películas y partículas de pigmento que se fabrican a partir de materiales de cristal líquido colestérico y su preparación.

En el caso en el que la reflexión de luz polarizada circular se usara como un elemento de seguridad encubierta que requiriese que se verifique una herramienta de autenticación y, debido a que el ojo humano es incapaz de detectar el estado de polarización de la luz que está recibiendo el mismo, tal como el efecto de polarización circular de partículas de pigmento de cristal líquido colestérico, se requiere un dispositivo, tal como, por ejemplo, un filtro de polarización de luz, para la detección de dicho estado de polarización. Por lo general, el equipo de visualización comprende un par de filtros circularmente polarizados, un filtro polarizado circular izquierdo y un filtro polarizado circular derecho.

10

15

20

25

45

50

55

60

65

Las partículas de pigmento de interferencia revestidas adecuadas incluyen, sin limitación, estructuras que comprenden un sustrato que se selecciona de entre el grupo que consiste en núcleos metálicos, tales como titanio, plata, aluminio, cobre, cromo, hierro, germanio, molibdeno, tántalo o níquel que se revisten con una o más capas que se fabrican de óxidos de metal así como una estructura que comprende un núcleo que se fabrica de micas sintéticas o naturales, otros silicatos estratificados (por ejemplo, talco, caolín y sericita), vidrios (por ejemplo, borosilicatos), dióxidos de silicio (SiO₂), óxidos de aluminio (Al₂O₃), óxidos de titanio (TiO₂), grafitos y mezclas de los mismos que se revisten con una o más capas que se fabrican de óxidos de metal (por ejemplo, óxidos de titanio, óxidos de zirconio, óxidos de estaño, óxidos de cromo, óxidos de níquel, óxidos de cobre y óxidos de hierro). Las estructuras que se han descrito en lo que antecede en el presente documento se han descrito, por ejemplo, en Chem. Rev. 99 (1999), G. Pfaff y P. Reynders, páginas 1963 - 1981 y el documento WO 2008/083894 A2. Los ejemplos típicos de estas partículas de pigmento de interferencia revestidas incluyen, sin limitación, núcleos de óxido de silicio que se revisten con una o más capas que se fabrican de óxido de titanio, óxido de estaño y / u óxido de hierro; núcleos de mica natural o sintética que se revisten con una o más capas que se fabrican de óxido de titanio, óxido de silicio y / u óxido de hierro, en particular núcleos de mica que se revisten con capas alternas que se fabrican de óxido de silicio y óxido de titanio; núcleos de borosilicato que se revisten con una o más capas que se fabrican de óxido de titanio, óxido de silicio y / u óxido de estaño; y núcleos de óxido de titanio que se revisten con una o más capas que se fabrican de óxido de hierro, hidróxido de óxido de hierro, óxido de cromo, óxido de cobre, óxido de cerio, óxido de aluminio, óxido de silicio, vanadato de bismuto, titanato de níquel, titanato de cobalto y / u óxido de estaño dopado con antimonio, dopado con flúor o dopado con indio; núcleos de óxido de aluminio que se revisten con una o más capas que se fabrican de óxido de titanio y / u óxido de hierro.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, una parte de la pluralidad de partículas de pigmento magnéticas o magnetizables está constituida por partículas de pigmento magnéticas o magnetizables ópticamente variables. De forma más preferente, estas se pueden seleccionar de entre el grupo que consiste en partículas de pigmento magnéticas de interferencia de película delgada, partículas de pigmento de cristal líquido colestérico magnético, y mezclas de las mismas. Debido a que sus características magnéticas son unas composiciones de tinta ópticamente variables y legibles por máquina que comprenden unas partículas de pigmento magnéticas o magnetizables ópticamente variables, se pueden detectar, por ejemplo, con el uso de detectores magnéticos específicos. Por lo tanto, las composiciones de tinta ópticamente variables que comprenden unas partículas de pigmento magnéticas o magnetizables ópticamente variables se pueden usar como un elemento de seguridad encubierta o semi-encubierta (aquellos que requieren que se verifique una herramienta de autenticación) para cualquier artículo o elemento que comprenda dichas composiciones de tinta.

Algunas partículas de pigmento magnéticas de interferencia de película delgada adecuadas que muestran características ópticamente variables son conocidas por los expertos en la materia y se divulgan en los documentos US 4.838.648; WO 2002/073250 A2; EP 686 675 B1; WO 2003/00801 A2; US 6.838.166; WO 2007/131833 A1, y en documentos relacionados con los mismos. De forma preferente, las unas partículas de pigmento magnéticas o magnetizables ópticamente variables son partículas de pigmento magnéticas de interferencia de película delgada que comprenden unas partículas de pigmento que tienen una estructura de Fabry Perot de múltiples capas de cinco capas y / o partículas de pigmento que tienen una estructura de Fabry Perot de múltiples capas de seis capas y / o partículas de pigmento que tienen una estructura de Fabry Perot de múltiples capas de siete capas. Las estructuras de múltiples capas de cinco capas preferidas incluven estructuras absorbente / dieléctrico / reflector / dieléctrico / absorbente de múltiples capas en donde el reflector y / o el absorbente también es una capa magnética. Las estructuras de Fabry Perot de múltiples capas de seis capas preferidas incluyen estructuras de absorbente / dieléctrico / reflector / magnético / dieléctrico / absorbente de múltiples capas, comprendiendo la estructura de múltiples capas preferentemente estructuras de múltiples capas de Cr / MgF₂ / Al / magnético / MgF₂ / Cr. Las estructuras de Fabry Perot de múltiples capas de siete capas preferidas comprenden estructuras de absorbente / dieléctrico / reflector / magnético / reflector / dieléctrico / absorbente de múltiples capas, de acuerdo con lo que se divulga en el documento US 4.838.648; y más preferentemente estructuras de múltiples capas de absorbente / dieléctrico / reflector / magnético / reflector / dieléctrico / absorbente de Fabry Perot de siete capas. De forma preferente, las capas de reflector que se describen en el presente documento se seleccionan de entre el grupo que consiste en metales, aleaciones de metal y combinaciones de los mismos, que se seleccionan preferentemente de entre el grupo que consiste en metales reflectantes, aleaciones de metales reflectantes y combinaciones de los mismos, y más preferentemente de entre el grupo que consiste en aluminio (AI), cromo (Cr), níquel (Ni) y mezclas de los mismos, y aún más preferentemente aluminio (AI). De forma preferente, las capas de dieléctrico se seleccionan, de forma independiente, de entre el grupo que consiste en fluoruro de magnesio (MgF2), dióxido de silicio (SiO2) y mezclas de los mismos, y más preferentemente fluoruro de magnesio (MgF₂). De forma preferente, las capas de absorbente se seleccionan, de forma independiente, de entre el

grupo que consiste en cromo (Cr), níquel (Ni), aleaciones metálicas y mezclas de los mismos. De forma preferente, la capa magnética se selecciona de entre el grupo que consiste en níquel (Ni), hierro (Fe) y cobalto (Co), aleaciones que comprenden níquel (Ni), hierro (Fe) y / o cobalto (Co) y mezclas de los mismos. En particular se prefiere que las partículas de pigmento magnéticas de interferencia de película delgada comprendan una estructura de siete capas de absorbente / dieléctrico / reflector / magnético / reflector / dieléctrico / absorbente de Fabry Perot de múltiples capas de una estructura de múltiples capas de Cr/MgF2/AI/NI/AI/MgF2/Cr. Las partículas de pigmento magnéticas de interferencia de película delgada que se describen en el presente documento se fabrican por lo general por medio de una deposición de vacío de las diferentes capas requeridas sobre una banda. Después de la deposición del número deseado de capas, por ejemplo, por medio de PVD, la pila de capas se elimina de la banda, ya sea por medio de la disolución de una capa de liberación en un disolvente adecuado, o por medio de extracción del material de la banda. El material obtenido de este modo se descompone entonces en escamas que tienen que ser procesadas de forma adicional por trituración, molienda o cualquier método adecuado. El producto resultante comprende unas escamas planas con bordes rotos, formas irregulares y diferentes relaciones de aspecto. Se puede encontrar más información sobre la preparación de partículas de pigmento magnéticas de interferencia de película delgada adecuadas, por ejemplo, en el documento EP 1 710 756 A1. Las partículas de pigmento magnéticas de interferencia de película delgada preferidas que muestran unas características ópticamente variables para la presente invención son unas escamas que tienen un diámetro de aproximadamente 2 micras a aproximadamente 50 micras, preferentemente de aproximadamente 3 micras a aproximadamente 50 micras.

10

15

35

50

55

60

65

20 Las partículas de pigmento de cristal líquido colestérico magnético adecuadas que muestran características ópticamente variables incluyen, sin limitación, las partículas de pigmento de cristal líquido colestérico de una capa y partículas de pigmento de cristal líquido colestérico de múltiples capas, y se divulgan, por ejemplo, en los documentos WO 2006/063926 A1, US 6.582.781 y US 6.531.221. El documento WO 2006/063926 A1 divulga monocapas y partículas de pigmento obtenidas de las mismas con un alto brillo y propiedades de cambio de color 25 con propiedades particulares adicionales, tales como capacidad de magnetización. Las monocapas y partículas de pigmento divulgadas, que se obtienen de las mismas por medio de la trituración de las monocapas, comprenden una mezcla de cristal líquido colestérico reticulado de forma tridimensional y partículas de nanopigmento magnéticas. Los documentos US 6.582.781 y US 6.410.130 divulgan partículas de múltiples capas de pigmento colestérico en forma de plaqueta que comprenden la secuencia de A1/B/A2, en donde A1 y A2 pueden ser iguales o diferentes y 30 cada una comprende por lo menos una capa colestérica, y B es una capa intermedia absorbente de toda o parte de la luz transmitida por las capas A¹ y A² y que aportan propiedades magnéticas a dicha capa intermedia. El documento US 6.531.221 divulga un pigmento colestérico de múltiples capas en forma de plaqueta que comprenden la secuencia de A / B y, si se desea, C, en donde A y C son capas absorbentes que comprenden unas partículas de pigmento que imparten propiedades magnéticas, y B es una capa colestérica.

Las partículas de pigmento de interferencia revestidas adecuadas que comprenden un material magnético incluyen las partículas de pigmento de interferencia revestidas que se han descrito en lo que antecede en el presente documento, en donde los pigmentos comprenden un material magnético.

Las composiciones de tinta ópticamente variables que se describen en el presente documento son preferentemente composiciones de secado térmico, y se seleccionan más preferentemente de entre el grupo que consiste en composiciones a base de disolvente, composiciones a base de agua y mezclas de las mismas. Además, las composiciones de tinta ópticamente variables no incluyen composiciones de tinta ópticamente variables por UV.

Las composiciones de secado térmico incluyen composiciones de cualquier tipo de composiciones acuosas o composiciones a base de disolvente que se secan por medio de aire caliente, infrarrojos o por medio de una combinación de aire caliente e infrarrojos. Los 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 o de acetopropionato de celulosa, resinas maleicas, poliamidas, poliolefinas, resinas de poliuretano, resinas de poliuretano funcionalizado (por ejemplo, resinas de poliuretano carboxiladas), resinas alquídicas de poliuretano, resinas de poliuretano-(met)acrilato, resinas uretano(met)acrílicas, resinas de estireno (met)acrilato o mezclas de los mismos. La expresión "(met)acrilato" o "(met)acrilico" en el contexto de la presente invención se refiere al acrilato, así como también el metacrilato correspondiente o se refiere al acrílico, así como también el correspondiente metacrílico. De acuerdo con lo que se usa en el presente documento, la expresión "composiciones a base de disolvente" se refiere a composiciones cuyo vehículo o medio líquido comprende sustancialmente uno o más disolventes orgánicos, con la condición de que los uno o más disolventes orgánicos no interfieren con las esferas térmicamente expansibles o no son perjudiciales para las esferas térmicamente expansibles. Los ejemplos de tales disolventes incluyen, sin limitación, alcoholes (tales como, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, propanol etoxi, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, iso-butanol, 2-etilhexil-alcohol y mezclas de los mismos); polioles (tales como, por ejemplo, glicerol, 1,5-pentanodiol, 1,2,6-hexanotriol y mezclas de los mismos); ásteres (tales como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de butilo y mezclas de los mismos); carbonatos (tales como, por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, di-n-butilcarbonato, 1,2etilencarbonato, 1,2-carbonato de propileno, 1,3-propilencarbonato y mezclas de los mismos); disolventes aromáticos (tales como, por ejemplo, tolueno, xileno y mezclas de los mismos); cetonas y alcoholes cetónicos (tales

como, por ejemplo, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona, alcohol de diacetona y mezclas de los mismos); amidas (tales como, por ejemplo, dimetilformamida, dimetil-acetamida y mezclas de los mismos); hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos; hidrocarburos clorados (tales como, por ejemplo, diclorometano); compuesto heterocíclico (tales como, por ejemplo, N-metil-2- pirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidona y mezclas de los mismos) que contienen nitrógeno; éteres (tales como, por ejemplo, éter dietílico, tetrahidrofurano, dioxano y mezclas de los mismos); éteres de alquilo de un alcohol polivalente (tales como, por ejemplo, 2-metoxietanol, 1-metoxipropan-2-ol y mezclas de los mismos); glicoles de alquileno, tioglicoles de alquileno, glicoles de polialquileno o tioglicoles de polialquileno (tales como, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol), glicol de propileno, glicol de polipropileno (tal como, por ejemplo, dipropilenglicol, tripropilenglicol), glicol de butileno, tiodiglicol, hexilenglicol y mezclas de los mismos); nitrilos (tales como, por ejemplo, acetonitrilo, propionitrilo y mezclas de los mismos), y compuestos que contienen azufre (tales como, por ejemplo, dimetilsulfóxido, sulfolano y mezclas de los mismos). De forma preferente, los uno o más disolventes orgánicos se seleccionan de entre el grupo que consiste en alcoholes, ésteres y mezclas de los mismos.

5

10

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Las esferas térmicamente expansibles que se describen en el presente documento comprenden una cubierta de polímero, preferentemente un polímero termoplástico, que encapsula un propelente. Bajo la influencia de calor tal como, por ejemplo, una temperatura de al menos 35 °C, al menos 40 °C, al menos 45 °C o al menos 50 °C, la cubierta de las esferas térmicamente expansibles se ablanda y la presión dentro de las esferas aumenta fuertemente, dando como resultado, por lo tanto, un aumento drástico del volumen y la expansión de las esferas.

La pluralidad de esferas térmicamente expansibles que se describen en el presente documento se encuentran preferentemente presentes en una cantidad de aproximadamente un 5 % en peso y un 20 % en peso, preferentemente de aproximadamente un 8 % en peso a un 15 % en peso, en las tintas ópticamente variables que se describen en el presente documento, basándose los porcentajes en peso en el peso total de la composición de tinta ópticamente variable. Las esferas térmicamente expansibles que se describen en el presente documento son particularmente adecuadas como un agente de manipulación indebida en tintas ópticamente variables que comprenden la pluralidad de partículas de pigmento ópticamente variables que se describen en el presente documento en el caso de una acción ilegal, en particular en el caso de un aumento fraudulento de la temperatura. Por lo general y tal como se ha mencionado en lo que antecede en el presente documento, un aumento fraudulento de la temperatura incluye un aumento de al menos 35 °C, al menos 40 °C, al menos 45 °C o al menos 50 °C.

De forma preferente, la cubierta de polímero de las esferas térmicamente expansibles que se describen en el presente documento es una cubierta de polímero termoplástico que se realiza de uno o más homopolímeros o copolímeros que se obtienen mediante la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, así como mezclas de los mismos. Esos monómeros incluyen, sin limitación, monómeros que contienen nitrilo tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α-cloroacrilonitrilo, α-etoxiacrilonitrilo, fumaronitrilo o crotonitrilo; ésteres (met)acrílicos tales como (met)acrilato de metilo o (met)acrilato de etilo; haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo; ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, otros monómeros tales como vinil piridina; haluros de vinilideno tales como cloruro de vinilideno; estirenos tales como estireno, estirenos halogenados o α-metil estireno; y dienos tales como butadieno, isopreno y cloropreno. La expresión "(met)acrillato" o "(met)acrillico" en el contexto de la presente invención se refiere al acrilato así como el metacrilato correspondiente o se refiere al acrílico así como el metacrílico correspondiente. También se puede usar cualquier mezcla de los monómeros que se han mencionado en lo que antecede. De acuerdo con una forma de realización, los monómeros comprenden al menos un monómero de acrilato de metilo. De acuerdo con otra forma de realización, los monómeros comprenden al menos un monómero de haluro de vinilideno, más preferentemente al menos un monómero de cloruro de vinilideno. De acuerdo con una forma de realización, los monómeros comprenden al menos un monómero que contiene nitrilo, preferentemente al menos uno de monómero de acrilonitrilo. De acuerdo con una forma de realización, los monómeros comprenden al menos un haluro de vinilideno, preferentemente al menos un monómero de cloruro de vinilideno, y al menos un monómero que contiene nitrilo, preferentemente al menos uno de monómero de acrilonitrilo. De acuerdo con una forma de realización, los monómeros comprenden al menos un monómero de éster (met)acrílico, preferentemente al menos un monómero de éster (met)acrílico tal como (met)acrilato de metilo. De acuerdo con una forma de realización, la cubierta de polímero termoplástico se fabrica de un copolímero que se obtiene mediante la polimerización de al menos un monómero de acrilonitrilo, al menos un monómero de cloruro de vinilideno y, de forma opcional, al menos un monómero de (met)acrilato de metilo.

El propelente encapsulado por la cubierta de polímero que se describe en el presente documento es un material que tiene una temperatura de ebullición no más alta que la temperatura de reblandecimiento de la cubierta de polímero. De forma preferente, el propelente comprende uno o más hidrocarburos; preferentemente los uno o más hidrocarburos se seleccionan de entre el grupo que consiste en propano, n-pentano, isopentano, neopentano, butano, isobutano, hexano, isohexano, neohexano, heptano, isoheptano, octano, isooctano y mezclas de los mismos. Aparte de los uno o más hidrocarburos que se divulgan, también se pueden usar otros tipos de hidrocarburo, tales como éter de petróleo, o hidrocarburos clorados o fluorados, tales como cloruro de metilo, cloruro de metileno, dicloroetano, dicloroetileno, tricloroetano, tricloroetileno, triclorofluorometano, hidrocarburos perfluorados, etc. Los propelentes preferidos comprenden isobutano, solo o en una mezcla con otros uno o más hidrocarburos.

Las esferas térmicamente expansibles que se describen en el presente documento se pueden preparar mediante la polimerización de los monómeros en presencia del propelente con los mismos métodos que se han descrito en los documentos US 3.615.972, 3.945.956, 5.536.756, 6.235.800, 6.235.394 y 6.509.384 que se han mencionado anteriormente, y en el documento EP 486080 A2. Se proporcionan ejemplos típicos de esas esferas térmicamente expansibles en los documentos US 3.615.972; 4.287.308; 5.536.75; 6.509.384; 2006/0102307; WO 2007/142593 A1 y WO 2004/072160 A1.

Las esferas térmicamente expansibles preferentemente tienen un tamaño de partícula de pigmento de aproximadamente 8 µm a aproximadamente 40 µm, haciendo referencia el tamaño de partícula de pigmento D (0,5) al diámetro promedio de las esferas no expandidas secas. El tamaño de partícula de pigmento de las esferas térmicamente expansibles se puede medir de acuerdo con el método que se describe en el Boletín Técnico n.º 3 "*Pigment particle size of Expancel* ® *Microspheres*" tal como se cita en la Especificación de Producto de Expancel ® (Publicación 2011.11), publicada por Akzo Nobel. Bajo la influencia de calor, las esferas térmicamente expansibles pueden mostrar un aumento del volumen hasta aproximadamente 40 veces.

Se encuentran disponibles esferas térmicamente expansibles adecuadas, como Expancel ${\bf @}$ de Akzo Nobel.

Bajo la influencia de calor tal como, por ejemplo, una temperatura de al menos 35 °C, al menos 40 °C, al menos 45 °C o al menos 50 °C, la tinta ópticamente variable que se describe en el presente documento o la marca de indicación de manipulación indebida que se describe en el presente documento muestra un cambio permanente e irreversible en el color y / o un cambio permanente e irreversible en la estructura. De forma ventajosa, el cambio permanente e irreversible en la estructura se puede usar como una prueba de una actividad de manipulación indebida que comprende un aumento de temperatura de al menos 35 °C, al menos 40 °C, al menos 45 °C o al menos 50 °C.

Las composiciones ópticamente variables que se describen en el presente documento pueden comprender adicionalmente uno o más materiales legibles por máquina. Cuando se encuentran presentes, los uno o más materiales legibles por máquina se seleccionan preferentemente de entre el grupo que consiste en materiales magnéticos, materiales luminiscentes, materiales eléctricamente conductores, materiales de absorción de infrarrojos y mezclas de los mismos. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "material legible por máquina" se refiere a un material que muestra al menos una propiedad distintiva que es detectable por un dispositivo o máquina, tal como, por ejemplo, un detector magnético (cuando el material de seguridad legible por máquina es un material que tiene propiedades magnéticas) una cámara de IR (cuando el material de seguridad legible por máquina es un material que tiene propiedades de absorción de IR), o un filtro circularmente polarizante (cuando el material de seguridad legible por máquina es un material que tiene propiedades de polarización de luz), y que puede estar comprendido en una marca con el fin de conferir una forma de autenticar la marca o artículo que comprende la marca mediante el uso de un equipo particular para su autenticación. Las composiciones ópticamente variables que se describen en el presente documento pueden comprender adicionalmente una o más sustancias marcadoras y / o señalizadores.

Las composiciones ópticamente variables que se describen en el presente documento pueden comprender además uno o más aditivos que incluyen, sin limitación a los compuestos y materiales que se usan para el ajuste de los parámetros físicos, reológicos y químicos de la composición, tales como la viscosidad (por ejemplo, disolventes y tensioactivos), la consistencia (por ejemplo, agentes antisedimentación, cargas y plastificantes), las propiedades espumantes (por ejemplo, agentes antiespumantes), las propiedades lubricantes (ceras), la estabilidad UV (fotoestabilizantes) y las propiedades de adhesión, etc. Los aditivos que se describen en el presente documento pueden estar presentes en las composiciones ópticamente variables que se describen en el presente documento en cantidades y en las formas conocidas en la técnica, incluyendo en forma de los denominados nanomateriales en donde por lo menos una de las dimensiones de las partículas de pigmento se encuentra en el intervalo de 1 a 1000 mm.

Las composiciones ópticamente variables que se describen en el presente documento se pueden preparar por medio de la dispersión o la mezcla de la pluralidad de partículas de pigmento ópticamente variables que se describen en el presente documento, y los uno o más aditivos cuando están presentes en presencia del aglutinante o los precursores de aglutinante que se describen en el presente documento, formando de este modo unas tintas líquidas o pastosas. A pesar de que las esferas térmicamente expansibles se pueden añadir entonces a las tintas así obtenidas o bien en una forma seca o bien en un sistema a base de agua o a base de disolvente, de forma preferente, las esferas térmicamente expansibles se añaden entonces a las tintas así obtenidas en su forma seca no expandida.

La presente invención proporciona adicionalmente unas marcas de indicación de manipulación indebida sobre un sustrato o un artículo, comprendiendo la marca de indicación de manipulación indebida la composición de tinta ópticamente variable que se describe en el presente documento. La marca de indicación de manipulación indebida es preferentemente en forma de indicios, en donde la expresión "signos" se refiere a una capa tal como un patrón, incluyendo, sin limitación, símbolos, símbolos alfanuméricos, motivos, letras, palabras, números, logotipos y dibujos.

De acuerdo con una forma de realización, las marcas de indicación de manipulación indebida que se describen en el presente documento se encuentran presentes sobre un sustrato. De forma preferente, el sustrato que se describe en el presente documento se selecciona de entre el grupo que consiste en materiales fibrosos (por ejemplo, celulosa), materiales que contienen papel, plásticos y polímeros, materiales compuestos, metales, materiales metalizados, vidrios, cerámicas y combinaciones de los mismos. Son ejemplos típicos de los sustratos de plástico o de polímero los sustratos que se fabrican de polipropileno (PP), policarbonato (PC), policarbonato (PC), policarbonato (PVC) y poli(tereftalato de etileno) (PET). Los ejemplos típicos de materiales compuestos incluyen, sin limitación, estructuras de múltiples capas o materiales laminados de papel y al menos un material de plástico o de polímero tal como los que se han descrito en lo que antecede en el presente documento así como fibras de plástico y / o de polímero que se incorporan en un material de tipo papel o fibroso tal como los que se han descrito en lo que antecede en el presente documento. El sustrato que se describe en el presente documento sobre el cual se aplica la marca de indicación de manipulación indebida puede ser una parte intrínseca de un artículo o elemento o, como alternativa, puede ser un sustrato auxiliar tal como, por ejemplo, un sello, una etiqueta, una lámina o una calcomanía que se transfiere posteriormente a otro artículo o elemento. Como alternativa adicional, el sustrato que se describe en el presente documento sobre el cual se aplica la marca de indicación de manipulación indebida puede ser un sustrato auxiliar tal como, por ejemplo, una lata, una cápsula, un corcho, un embalaje, un cartucho para contener diversos elementos de valor elevado tales como, por ejemplo, artículos cosméticos, artículos nutracéuticos, artículos farmacéuticos, bebidas alcohólicas, bebidas o productos alimentarios, artículos eléctricos / electrónicos, tejidos, joyas o cigarrillos. De acuerdo con otra forma de realización, las marcas de indicación de manipulación indebida que se describen en el presente documento se encuentran directamente presentes sobre un artículo o elemento, preferentemente un documento de valor elevado o un artículo de valor elevado. Los ejemplos típicos de los documentos de valor elevado incluyen, sin limitación, sellos fiscales, etiquetas fiscales o banderolas. Los ejemplos típicos de los artículos de valor elevado incluyen, sin limitación, artículos cosméticos, artículos nutracéuticos, artículos farmacéuticos, bebidas alcohólicas, bebidas o productos alimentarios, artículos eléctricos / electrónicos, tejidos o joyas. Se resalta que los sustratos, documentos de valor elevado y artículos de valor elevado que se divulgan se dan exclusivamente para fines a modo de ejemplo, sin restringir el alcance de la invención.

10

15

20

25

30

35

55

60

65

En el presente documento también se describen unos sustratos o artículos que comprenden la tinta ópticamente variable que se describe en el presente documento o la marca de indicación de manipulación indebida que se describe en el presente documento.

En el caso en el que la adhesión entre la marca de indicación de manipulación indebida que se describe en el presente documento y el sustrato que se describe en el presente documento o el artículo que se describe en el presente documento fuera insuficiente, por ejemplo, debido al material del sustrato o del artículo, una irregularidad superficial o una falta de homogeneidad superficial, una o más capas, revestimientos o imprimaciones adicionales entre el sustrato o el artículo y la marca de indicación de manipulación indebida se podrían aplicar según sean conocidas por los expertos en la materia, con la condición de que los mismos no interfieran con la marca de indicación de manipulación indebida.

En el presente documento también se describen procesos para fabricar la marca de indicación de manipulación indebida que se obtienen a partir de los mismos. Las marcas de indicación de manipulación indebida que se describen en el presente documento se fabrican por medio de un proceso que comprende aplicar sobre el sustrato o artículo que se describe en el presente documento, preferentemente por un proceso de impresión que se selecciona de entre el grupo que consiste en impresión en pantalla, impresión flexográfica y huecograbado, la composición de tinta ópticamente variable que se describe en el presente documento. Estos procesos son bien conocidos por el experto y se describen, por ejemplo, en *Printing Technology*, J. M. Adams y P. A. Dolin, Delmar Thomson Learning, 5ª Edición, 2002. Posteriormente a la etapa de aplicación, la composición de tinta ópticamente variable que se describe en el presente documento se seca, preferentemente por aire caliente, infrarrojos o por una combinación de aire caliente e infrarrojos.

Como conocen los expertos en la materia, la expresión huecograbado se refiere a un proceso de impresión que se describe, por ejemplo, en "Handbook of print media", Helmut Kipphan, Edición de Springer, página 48. El huecograbado es un proceso de impresión en donde los elementos de imagen se graban en la superficie de un cilindro. Las áreas de no imagen se encuentran a un nivel original constante. Antes de la impresión, la totalidad de la placa de impresión (elementos de no impresión y de impresión) se entinta con una composición y se inunda con la composición. La composición se retira de la no imagen por medio de una escobilla o una cuchilla antes de la impresión, de tal modo que queda composición solo en las células. Cuando el sustrato que se va a imprimir se desplaza entre el cilindro y un rodillo de impresión de caucho (al que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como rodillo de impresión), este actúa como un papel secante y absorbe la composición restante en las células. La imagen se transfiere de las células al sustrato por medio de una presión por lo general en el intervalo de 1 a 4 bar y por medio de las fuerzas de adhesión entre el sustrato y la tinta. La expresión huecograbado no abarca los procesos de impresión de calcografías (a los que también se hace referencia en la técnica como procesos de impresión de placa de cobre o de matriz de acero grabado) que dependen, por ejemplo, de un tipo de tinta diferente.

La flexografía preferentemente emplea una unidad con una cuchilla raspadora, preferentemente una cuchilla raspadora compartimentada, un rodillo de anilox y un cilindro de placa. El rodillo de anilox tiene, de forma ventajosa, células pequeñas cuyo volumen y / o densidad determinan la tasa de aplicación de la composición. La cuchilla raspadora se apoya contra el rodillo de anilox y raspa el exceso de composición al mismo tiempo. El rodillo de anilox transfiere la composición al cilindro de placa que finalmente transfiere la composición al sustrato. Se podría lograr un diseño específico mediante el uso de una placa de fotopolímero diseñada. Los cilindros de placa pueden estar hechos de materiales poliméricos o elastoméricos. Los polímeros se usan principalmente como fotopolímero en placas y, a veces, como un revestimiento sin costuras sobre un manguito. Las placas de fotopolímero se fabrican a partir de polímeros fotosensibles que se endurecen por medio de luz ultravioleta (UV). Las placas de fotopolímero se cortan al tamaño requerido y se colocan en una unidad de exposición a luz UV. Un lado de la placa se expone completamente a luz UV para endurecer o curar la base de la placa. Entonces, se da la vuelta a la placa, se monta un negativo del trabajo sobre el lado no curado y la placa se expone adicionalmente a luz UV. Esto endurece la placa en las áreas de imagen. Entonces, la placa se procesa para retirar el fotopolímero no endurecido de las áreas de no imagen, lo que baja la superficie de la placa en estas áreas de no imagen. Después del procesamiento, la placa se seca y se le da una dosis posterior a la exposición de luz UV para curar la totalidad de la placa. La preparación de cilindros de placa para flexografía se describe en Printing Technology, J. M. Adams y P. A. Dolin, Delmar Thomson Learning, 5^a edición, páginas 359 a 360, 2002.

10

15

20

25

30

35

40

60

65

La impresión de pantalla (a la que también se hace referencia en la técnica como serigrafía) es un proceso de plantilla por medio del cual una composición se transfiere a una superficie a través de una plantilla soportada por una malla fina de material textil de seda, fibras sintéticas o hilos de metal estirados firmemente sobre un marco. Los poros de la malla se bloquean en las áreas en las que no hay imagen y se dejan abiertos en el área de imagen, siendo denominado pantalla el portador de imagen. Durante la impresión, el marco se abastece con la composición que se vierte sobre la pantalla, inundándola, y unos medios de empuje tales como, por ejemplo, un escurridor se arrastra entonces a través de la misma, forzando de este modo el paso de la composición a través de los poros abiertos de la pantalla. Al mismo tiempo, la superficie que se va a imprimir se mantiene en contacto con la pantalla y la tinta se transfiere a la misma. De forma preferente, se usa un cilindro de pantalla rotatorio. La impresión de pantalla se describe con más detalle por ejemplo en el documento *The Printing ink manual*, R. H. Leach y R. J. Pierce, Edición de Springer, 5ª edición, páginas 58 a 62 1993 (reimpreso en 2004) y en *Printing Technology*, J. M. Adams y P. A. Dolin, Delmar Thomson Learning, 5ª edición, páginas 293 a 328, 2002.

En el presente documento también se describen usos de la composición de tinta ópticamente variable que se describe en el presente documento o la marca de indicación de manipulación indebida que se describe en el presente documento como una prueba de una acción ilegal, en particular una actividad de manipulación indebida que comprende un aumento de temperatura de al menos 35 °C, al menos 40 °C, al menos 45 °C o al menos 50 °C.

Posteriormente a la aplicación, preferentemente por un proceso de impresión que se selecciona de entre el grupo que consiste en impresión en pantalla, impresión flexográfica y huecograbado, de la tinta ópticamente variable que se describe en el presente documento, la tinta ópticamente variable se seca preferentemente por medio de un proceso térmico, con la condición de que el proceso térmico no interfiera con las esferas térmicamente expansibles. Tal como se ha mencionado en lo que antecede en el presente documento, los procesos térmicos típicos usan aire caliente, infrarrojos o una combinación de aire caliente e infrarrojos.

En el presente documento también se describen usos de la pluralidad de esferas térmicamente expansibles que se describen en el presente documento en una composición de tinta ópticamente variable que comprende la pluralidad de partículas de pigmento ópticamente variables que se describen en el presente documento como un agente de manipulación indebida en el caso de una acción ilegal, en particular una actividad de manipulación indebida que comprende un aumento de temperatura de al menos 35 °C, al menos 40 °C, al menos 45 °C o al menos 50 °C.

En el presente documento también se describen métodos para detectar, revelar o indicar una acción ilegal, en particular una actividad de manipulación indebida, contra un artículo o elemento, comprendiendo la actividad de manipulación indebida un aumento de la temperatura de al menos 35 °C, al menos 40 °C, al menos 45 °C o al menos 50 °C, en donde el método comprende añadir la pluralidad de esferas térmicamente expansibles que se describen en el presente documento en una composición de tinta ópticamente variable que comprende la pluralidad de partículas de pigmento ópticamente variables que se describen en el presente documento antes de la aplicación de la tinta ópticamente variable sobre el artículo o elemento.

En el presente documento también se describen métodos para detectar una actividad de manipulación indebida de una marca sobre un sustrato tal como los que se describen en el presente documento, comprendiendo la actividad de manipulación indebida un aumento de la temperatura de al menos 35 °C, al menos 40 °C, al menos 45 °C o al menos 50 °C e incluyendo la marca la composición de tinta ópticamente variable que se describe en el presente documento, comprendiendo el método detectar un cambio irreversible en el color y / o un cambio en la estructura de la marca. En particular, el cambio irreversible en el color y / o el cambio en la estructura comprende que la composición de tinta ópticamente variable pierda una propiedad de variación cromática y / o una reducción en la adhesión al sustrato. Tal como se ha mencionado en lo que antecede en el presente documento, la marca sobre el sustrato que se describe en el presente documento se puede asociar con un artículo, siendo dicho artículo

preferentemente un documento de valor elevado que se selecciona de entre uno cualquiera de sellos fiscales, etiquetas fiscales y banderolas, o uno cualquiera de un artículo de valor elevado que se selecciona de entre artículos cosméticos, artículos nutracéuticos, artículos farmacéuticos, bebidas alcohólicas, artículos de tabaco, bebidas o productos alimentarios, artículos eléctricos / electrónicos, tejidos y joyas.

EJEMPLOS

5

10

A continuación, la presente invención se describe con mayor detalle con respecto a ejemplos no limitantes.

Tabla 1: Tinta ópticamente variable a base de disolvente para la impresión en pantalla.

Ingredientes	% en peso
Resina de cloruro de vinilo hidroxilado	10,6
Mezcla de dos tipos de partículas de pigmento de cristal líquido colestérico	18
Aditivo de gelificación	2,1
Agente anti-espumación	1,1
Cera	0,5
Tensioactivo	0,2
Disolvente de Éster de Glicol	57,4
Agua	0,1
Esferas térmicamente expansibles (comercializadas como Expancel ® 031DU40 de Akzo Nobel)	10,0

Tabla 2: Tinta ópticamente variable a base de agua para la impresión en pantalla.

Ingredientes	% en peso
Polímero acrílico	52,7
Agua	5,0
Agente de desespumación	5,0
Tensioactivo	1,3
Propilen glicol	6,0
Mezcla de dos tipos de partículas de pigmento de cristal líquido colestérico	20
Esferas térmicamente expansibles (comercializadas como Expancel ®031DU40 de Akzo Nobel)	10,0
Los % en peso se basan en el peso total de la tinta ópticamente variable.	

15

20

Se prepararon 100 g de cada una de las tintas ópticamente variables de las tablas 1 y 2 mediante el mezclado de los ingredientes que se describen en las tablas 1 y 2 excepto las esferas térmicamente expansibles y las partículas de pigmento ópticamente variables. El mezclado a temperatura ambiente se realizó con una hélice de dispersión (acero inoxidable de 5 cm de diámetro) a una velocidad de aproximadamente 1500 rpm durante un periodo de aproximadamente 10 minutos. Las partículas de pigmento ópticamente variables y las esferas térmicamente expansibles se añadieron entonces a las mezclas así obtenidas y el mezclado se realizó a una velocidad de 1500 rpm durante un periodo de aproximadamente 10 minutos.

25

30

Cada una de las tintas ópticamente variables de las tablas 1 y 2 se aplicó por medio de impresión en pantalla con una especificación de 230 de malla y un ángulo de 30° sobre un sustrato en capas polilaminado de un espesor entre 60 - 140 micras en forma de círculo con el fin de formar una marca de indicación de manipulación indebida que muestra una propiedad de variación cromática de color rosa a color verde. El endurecimiento se llevó a cabo con aire caliente (pistola de calor) a aproximadamente 60 °C durante 3 - 4 segundos.

35

Un intento de manipulación indebida de las marcas de indicación de manipulación indebida así obtenidas se simuló mediante la aplicación de una temperatura de aproximadamente 90 °C mediante el uso de una pistola de calor (Master ProHeat LCD, Pistola de Calor Ajustable por Disco, Modelo PH1400), es decir, una temperatura que es lo bastante alta para usarse para retirar la marca de indicación de manipulación indebida de un artículo o elemento y para reutilizar dicha marca sobre un artículo o elemento menos valioso. Tras la exposición al calor, las marcas de indicación de manipulación indebida mostraron un color blanco permanente e irreversible y un cambio en la apariencia estructural y una adhesión reducida en comparación con las marcas no calentadas. Tales cambios irreversibles de color y de estructura se pueden usar, por lo tanto, como una prueba de una actividad de manipulación indebida que comprende un aumento de temperatura.

REIVINDICACIONES

- 1. Una composición de tinta ópticamente variable que comprende unas partículas de pigmento ópticamente variables que muestran un color dependiente del ángulo de visión o del ángulo de incidencia y que se seleccionan de entre el grupo que consiste en partículas de pigmento de interferencia de película delgada, partículas de pigmento de interferencia revestidas, partículas de pigmento de cristal líquido colestérico y mezclas de las mismas, y esferas térmicamente expansibles que comprenden una cubierta de polímero que se ablanda con el calentamiento, y un propelente encapsulado en dicha cubierta de polímero.
- 10 2. La composición de tinta ópticamente variable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la cubierta de polímero se fabrica a partir de monómeros etilénicamente insaturados que encapsulan un propelente.

5

15

20

25

30

35

- 3. La composición de tinta ópticamente variable de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el propelente comprende uno o más hidrocarburos.
- 4. La composición de tinta ópticamente variable de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde los uno o más hidrocarburos se seleccionan de entre el grupo que consiste en propano, n-pentano, isopentano, neopentano, butano, isobutano, hexano, isohexano, neohexano, heptano, isoheptano, octano, isooctano y mezclas de los mismos.
- 5. La composición de tinta ópticamente variable de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde las partículas de pigmento ópticamente variables se encuentran presentes en una cantidad de un 10 % en peso ± 5 % de dicho valor a un 40 % en peso ± 5 % de dicho valor y / o las esferas térmicamente expansibles se encuentran presentes en una cantidad de un 5 % en peso ± 5 % de dicho valor y un 20 % en peso, basándose los porcentajes en peso en el peso total de la composición de tinta ópticamente variable.
- 6. La composición de tinta ópticamente variable de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde las esferas térmicamente expansibles tienen un tamaño de partícula de 8 μ m \pm 5 % de dicho valor a 40 μ m \pm 5 % de dicho valor.
- 7. La composición de tinta ópticamente variable de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde la composición de tinta ópticamente variable es una composición de secado térmico que se selecciona preferentemente de entre el grupo que consiste en composiciones a base de disolvente, composiciones a base de agua y mezclas de las mismas.
- 8. Una marca de indicación de manipulación indebida sobre un sustrato o un artículo que comprende la composición de tinta ópticamente variable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 9. La marca de indicación de manipulación indebida de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el sustrato se selecciona de entre el grupo que consiste en materiales fibrosos, materiales que contienen papel, plásticos y polímeros, materiales compuestos, metales, materiales metalizados, vidrios, cerámicas y combinaciones de los mismos.
- 10. La marca de indicación de manipulación indebida de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el artículo es un documento de valor elevado que se selecciona de entre el grupo que consiste en sellos fiscales, etiquetas fiscales y banderolas o un artículo de valor elevado que se selecciona de entre el grupo que consiste en artículos cosméticos, artículos nutracéuticos, artículos farmacéuticos, bebidas alcohólicas, artículos de tabaco, bebidas o productos alimentarios, artículos eléctricos / electrónicos, tejidos y joyas.
- 11. Un proceso para fabricar la marca de indicación de manipulación indebida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, comprendiendo el proceso aplicar sobre el sustrato o el artículo, preferentemente por un proceso de impresión que se selecciona de entre el grupo que consiste en impresión en pantalla, impresión flexográfica y huecograbado, la composición de tinta ópticamente variable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
 - 12. Un sustrato o artículo que comprende la tinta ópticamente variable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o la marca de indicación de manipulación indebida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10.
- 13. Un uso de la composición de tinta ópticamente variable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o la marca de indicación de manipulación indebida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10 como una prueba de una acción ilegal, preferentemente una manipulación indebida que comprende un aumento de la temperatura de al menos 35 °C.
- 14. Un uso de esferas térmicamente expansibles de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en una composición de tinta ópticamente variable que comprende unas partículas de pigmento ópticamente variables que

muestran un color dependiente del ángulo de visión o del ángulo de incidencia y que se seleccionan de entre el grupo que consiste en partículas de pigmento de interferencia de película delgada, partículas de pigmento de interferencia revestidas, partículas de pigmento de cristal líquido colestérico y mezclas de las mismas, como un agente de manipulación indebida en el caso de una acción ilegal, preferentemente una actividad de manipulación indebida que comprende un aumento de la temperatura de al menos 35 °C.

5

10

15

20

- 15. Un método para detectar, revelar o indicar una acción ilegal, preferentemente una actividad de manipulación indebida, contra un artículo o elemento, comprendiendo dicha actividad de manipulación indebida un aumento de la temperatura de al menos 35 °C, en donde el método comprende añadir las esferas térmicamente expansibles de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en una composición de tinta ópticamente variable que comprende unas partículas de pigmento ópticamente variables que muestran un color dependiente del ángulo de visión o del ángulo de incidencia y que se seleccionan de entre el grupo que consiste en partículas de pigmento de interferencia de película delgada, partículas de pigmento de interferencia revestidas, partículas de pigmento de cristal líquido colestérico y mezclas de las mismas antes de la aplicación de dicha tinta ópticamente variable sobre dicho artículo o elemento.
- 16. Un método para detectar una actividad de manipulación indebida de una marca sobre un sustrato, comprendiendo la actividad de manipulación indebida un aumento de la temperatura de al menos 35 °C e incluyendo la marca la composición de tinta ópticamente variable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo el método detectar un cambio irreversible en el color y / o un cambio en la estructura de la marca.
- 17. El método de acuerdo con la reivindicación 16, en donde el cambio irreversible en el color y / o el cambio en la estructura comprende que la composición de tinta ópticamente variable pierda una propiedad de variación cromática y / o una reducción en la adhesión al sustrato.
- 18. El método de acuerdo con la reivindicación 16 o 17, en donde la marca sobre un sustrato está asociada con un artículo.
- 19. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en donde el artículo es un documento de valor elevado que se selecciona de entre uno cualquiera de sellos fiscales, etiquetas fiscales y banderolas, o uno cualquiera de un artículo de valor elevado que se selecciona de entre artículos cosméticos, artículos nutracéuticos, artículos farmacéuticos, bebidas alcohólicas, artículos de tabaco, bebidas o productos alimentarios, artículos eléctricos / electrónicos, tejidos y joyas.

