

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 882 108**

51 Int. Cl.:

C09K 11/06	(2006.01) B42D 25/29	(2014.01)
C09K 11/02	(2006.01) B42D 25/382	(2014.01)
B32B 27/30	(2006.01) B42D 25/387	(2014.01)
C08L 33/12	(2006.01) B42D 25/30	(2014.01)
D21H 21/40	(2006.01)	
B42D 25/00	(2014.01)	
C09K 9/02	(2006.01)	
C09B 67/46	(2006.01)	
C09B 67/02	(2006.01)	
B42D 25/36	(2014.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.11.2016 PCT/EP2016/001864**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2017 WO17080655**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2016 E 16794214 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.05.2021 EP 3374464**

54 Título: **Pigmento de seguridad, resina polimérica luminiscente y procedimiento para la producción del mismo**

30 Prioridad:

11.11.2015 DE 102015014526

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.12.2021

73 Titular/es:

**GIESECKE+DEVRIENT CURRENCY
TECHNOLOGY GMBH (100.0%)
Prinzregentenstraße 159
81677 München, DE**

72 Inventor/es:

**KECHT, JOHANN y
SCHLOSSBAUER, AXEL**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 882 108 T3

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

DESCRIPCIÓN

Pigmento de seguridad, resina polimérica luminiscente y procedimiento para la producción del mismo

- 5 La invención se refiere a un pigmento de seguridad, en particular un pigmento de seguridad a base de una resina polimérica luminiscente y a un procedimiento para la producción del mismo.

10 La invención se refiere en particular a un método para la producción de un pigmento de seguridad, por ejemplo de un pigmento de impresión luminiscente por medio de la incorporación de partículas poliméricas termoplásticas, en las que la sustancia fluorescente luminiscente se encuentra disuelta respectivamente, en una matriz de durómero. Mediante la distribución molecular de la sustancia fluorescente en las partículas poliméricas termoplásticas se puede reducir enormemente la cantidad del colorante, que se necesita para alcanzar una determinada fuerza luminosa. La incorporación posterior en una matriz de durómero protege el colorante adicionalmente frente a ataques con un disolvente que disuelve el polímero así como ácidos y bases acuosos.

15 El documento de Patente US 5795379 A describe la incorporación de colorantes luminiscentes a una resina sólida. El documento trata únicamente el uso de poliisocianatos como matriz de durómero así como procedimientos para la producción de una de estas. La incorporación de un colorante dispuesto en un segundo polímero no se menciona en el documento. Se consigue solo una protección insuficiente frente a ácidos y bases acuosos, además para conseguir una gran luminosidad se necesita mucha sustancia fluorescente.

20 El documento de Patente DE 102006008245 A1 describe la envoltura directa de una sustancia luminiscente orgánica con una envoltura orgánica o inorgánica o con varias envolturas orgánicas o inorgánicas para aumentar la solidez a la luz del colorante envuelto. En este caso, el polímero que envuelve el colorante incorporado actúa como envoltura protectora frente a la acción de la luz.

25 Por el contrario, en la presente invención los colorantes de luminiscencia se encuentran disueltos en un polímero, lo que reduce enormemente la cantidad de colorante que se necesita para alcanzar una determinada fuerza luminosa. Mediante la incorporación adicional en una matriz de durómero se consigue una protección complementaria de la sustancia característica frente a ataques químicos mediante disolventes así como ácidos y bases acuosos. La matriz de durómero funciona en este caso no como envoltura típica de una partícula de núcleo-envoltura aislada, sino más bien como masilla que rodea varios núcleos. Esto ofrece ventajas de la técnica de producción como, por ejemplo, una capacidad de molienda sin pérdida del efecto protector complementario.

30 El documento de Patente EP 1208382 B1 describe la integración de diferentes partículas de color discretas, por ejemplo micropérlas fluorescentes de poliestireno, en una matriz así como su envoltura posterior con una cáscara densa, que actúa como barrera de difusión. También este estado de la técnica emplea la envoltura de los colorantes como protección frente a influencias externas, acuosas. Esta solución es técnicamente compleja y difícilmente escalable en cuanto a grandes cantidades de producción, dado que, por ejemplo, al moler partículas microencapsuladas se daña la envoltura y con ello se pierde su efecto protector.

35 El documento de Patente EP 0226367 B1 describe la aglomeración de partículas poliméricas de condensación fluorescentes con diferentes polímeros para dar partículas de aglomerado grandes. Este procedimiento es técnicamente complejo, dado que es difícil disolver sustancias de fluorescencia en una forma distribuida de manera suficientemente fina dentro de polímeros de condensación.

Este problema se evita según la presente invención mediante la utilización de termoplásticos. Además, los termoplásticos hidrófobos ofrecen una mejor protección frente a ácidos y bases acuosos.

40 La Patente EP 1445 998 A1 describe un elemento electroluminiscente, orgánico, con un sustrato de vidrio macroscópico, que para proporcionar un elemento de conversión de color se recubre con una película especial con un grosor en el rango de 1 a 100 micrómetros (véanse los párrafos [0086] y [0088]). La película macroscópica se basa en una resina aglutinante, por ejemplo una resina epoxi (véase el párrafo [0068]), que forma la base del elemento de conversión de color macroscópico que se encuentra sobre el sustrato de vidrio. En la resina aglutinante están integrados pigmentos especiales, cuya naturaleza concreta se lleva a efecto incorporando un colorante fluorescente en una resina adicional, por ejemplo éster del ácido polimetacrílico (véase el párrafo [0067]).

45 La Patente EP 0 226 367 B1 describe gránulos a base de una resina aglutinante, en la que están integradas partículas de pigmento, dado el caso también partículas de pigmento aglomeradas.

50 La Patente WO 02/40600 A1 describe copos y láminas de pigmento de interferencia, que presentan propiedades de luminiscencia y de cambio de color. Está prevista una estructura de recubrimiento de material de luminiscencia, que cubre o encapsula parcialmente un copo de pigmento de cambio de color o cubre la superficie externa de una lámina. Los copos de pigmento pueden presentar una estructura de recubrimiento simétrica en lados opuestos de una capa de núcleo o una estructura de recubrimiento asimétrica con todas las capas en un lado de la capa de núcleo o se pueden formar con recubrimientos de encapsulación alrededor de la capa de núcleo. La estructura de

recubrimiento de los copos y láminas comprende una capa de núcleo, una capa dieléctrica que se encuentra por encima de la capa de núcleo y una capa de absorbedor que se encuentra por encima de la capa dieléctrica. Los copos y láminas de pigmento luminiscentes muestran un cambio de color discreto. Los copos de pigmento luminiscentes se pueden incorporar en medios líquidos tales como pinturas o tintas, para producir materiales de color para la aplicación posterior a objetos o papel.

La presente invención se basa en el objetivo de proporcionar un pigmento de impresión luminiscente mejorado con respecto al estado de la técnica. Por lo demás, la presente invención se basa en el objetivo de proporcionar un método mejorado con respecto al estado de la técnica para la producción de un pigmento de impresión luminiscente.

Estos objetivos se alcanzan mediante las combinaciones de características definidas en las reivindicaciones independientes. Perfeccionamientos de la invención son el objeto de las reivindicaciones dependientes.

Descripción detallada de la invención

La presente invención contiene un desarrollo adicional ventajoso del método conocido por el documento de Patente US 5795379 A para la incorporación de colorantes luminiscentes en una resina sólida. En el proceso según la invención, los colorantes de luminiscencia o sustancias características no se extruyen directamente con los componentes de la resina, sino que se disuelven en una etapa anterior en bolitas (o partículas) de polímero termoplástico. A este respecto, la concentración del colorante disuelto en el polímero se encuentra preferiblemente en un rango del 0,01% al 15%. Mediante esta etapa de proceso anterior es posible, en comparación con un colorante orgánico extruido directamente en una resina, alcanzar la misma luminosidad del producto final con una cantidad sustancialmente menor, por ejemplo del 10% al 60%, de sustancia luminiscente orgánica.

En la presente invención expresamente no se trata de partículas de núcleo-envoltura con una geometría unitaria definida.

Una ventaja adicional del producto según la invención radica en la estabilización de los colorantes orgánicos disueltos en el polímero frente a ácidos y bases acuosos. Una envoltura continua completa del polímero con la resina condensada, de envoltura, no es decisiva para ello, a diferencia de los pigmentos descritos en el documento EP 1208382 B1. El polímero que contiene el colorante de luminiscencia o sustancia característica (por ejemplo PMMA) actúa como consecuencia de su mala humectabilidad con disoluciones acuosas como barrera frente a ácidos y bases acuosos y reduce así el contacto entre los colorantes lábiles, disueltos, y los ácidos y bases.

La integración de las bolas de polímero estables en una resina posibilita además el ajuste sencillo del tamaño de grano de pigmento ventajoso para el respectivo proceso de impresión por medio de molienda, lo que tiene como consecuencia una escalabilidad sencilla y económica del proceso de producción.

Por lo demás, la integración de bolas de diferente color posibilita de manera sencilla el ajuste del tono de color de luminiscencia deseado mediante el mezclado de color aditivo. Según una realización preferida se incorporan diferentes colorantes conjuntamente en el polímero, para ajustar el tono de color de luminiscencia deseado mediante el mezclado de color aditivo.

El procedimiento de producción según la invención es de dos etapas. En la primera etapa de producción se disuelve la sustancia orgánica luminiscente o sustancia característica en un polímero termoplástico. Para ello se disuelve el polímero (por ejemplo metacrilato de polimetilo o poliestireno) conjuntamente con la sustancia luminiscente u otra sustancia característica en un disolvente orgánico adecuado (por ejemplo diclorometano). Para pasar el polímero con el colorante o sustancia característica disuelta de nuevo a una forma sólida, se pueden seleccionar diferentes rutas de síntesis. Preferiblemente, la disolución de polímero se dispersa con ayuda de un tensioactivo (por ejemplo dodecilsulfato de sodio) en agua y se elimina de la mezcla el disolvente mediante una evaporación sencilla. Una posibilidad adicional es la precipitación del polímero (incluyendo el colorante/la sustancia característica disuelta) en dietil éter con una molienda posterior (llevada a cabo en particular con enfriamiento) hasta el tamaño de grano deseado. El tamaño de grano preferido (d99) de las partículas poliméricas asciende a menos de 7 μm , de manera especialmente preferible a menos de 3 μm .

Los núcleos de termoplástico están compuestos por polímeros termoplásticos, preferiblemente por un polímero termoplástico, no reticulado. Según una forma de realización preferida, el polímero del material de núcleo está compuesto por derivados de etileno polimerizados, más preferiblemente por poliestireno (PS) o poliácrilatos, entre ellos preferiblemente por metacrilato de polimetilo (PMMA), acetato de polivinilo (PVAC), cloruro de polivinilo (PVC) o poliacrilonitrilo (PAN) o por un copolímero que contiene uno o varios de los polímeros mencionados anteriormente, por ejemplo copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). Según una forma de realización preferida adicionalmente, en el caso de los derivados de etileno se trata de polietileno (PE), polipropileno (PP) u otros polímeros constituidos por cadenas de carbono alifáticas. Según una forma de realización preferida adicionalmente, el polímero del material de núcleo está compuesto por policarbonatos (PC), poliamidas (PA) o poliésteres, por ejemplo tereftalato de polietileno (PET).

A este respecto, las longitudes de cadena de los polímeros del material de núcleo se encuentran preferiblemente en un rango de 1000 a 1 000 000 g/mol, de manera especialmente preferible en un rango de 50 000 a 250 000 g/mol.

Tras finalizar la primera etapa de síntesis se incorporan las partículas poliméricas producidas según la descripción anterior en la segunda etapa de producción como sustancias luminiscentes a una matriz de durómero. Para ello, las partículas poliméricas se pueden extruir o amasar conjuntamente con las materias primas del tipo de resina usado (por ejemplo resina de poliuretano o resina de poliurea). La concentración de las partículas poliméricas en la mezcla se encuentra en un rango del 0,1% al 25%, preferiblemente en un rango del 3% al 20% (es decir por ciento en peso). Tras finalizar el proceso de extrusión o de amasado se muele la resina obtenida, que contiene las partículas poliméricas, para dar un polvo de resina, pudiéndose ajustar el tamaño de grano en cuanto al proceso de impresión deseado.

Para la generación de la matriz de durómero mezclada con los núcleos de termoplástico se usan polímeros de adición. A este respecto se calienta preferiblemente una mezcla de un monómero de isocianato trimérico, preferiblemente el trimero de isocianurato de diisocianato de isofozona, y diferentes mono-, di- o triaminas en una amasadora industrial hasta de 150°C a 250°C, preferiblemente 180°C, y a este respecto se amasa hasta el endurecimiento.

Según una forma de realización preferida adicionalmente, para la generación de la matriz de durómero mezclada con los núcleos de termoplástico se extruye una mezcla de un monómero de isocianato trimérico, preferiblemente el trimero de isocianurato de diisocianato de isofozona, y diferentes mono-, di- o triaminas con un perfil de temperatura creciente en una extrusora de husillo a temperaturas en un rango de 5°C a 250°C.

Tras finalizar el proceso de extrusión o proceso de amasado se muele el polvo de resina obtenido, que contiene las sustancias características, hasta el tamaño de grano correspondiente a la respectiva aplicación. Para la utilización en aplicaciones de impresión en huecograbado de acero, los pigmentos presentan un tamaño de grano (d_{99}) < 6 μm .

Los pigmentos presentan un tamaño de grano (d_{99}) de menos de 6 μm .

Como sustancias características son adecuadas sobre todo moléculas orgánicas o metalorgánicas, que se pueden disolver en disolventes orgánicos apolares. La incorporación de partículas de pigmento inorgánicas o puntos cuánticos, etc. es técnicamente difícil (entre otros ninguna disolución en el polímero de núcleo, dado el caso aglomeración), y no ofrece todas las ventajas según la invención, tal como, por ejemplo, la fuerza luminosa aumentada por cantidad de sustancia fluorescente utilizada, y por tanto no se prefiere.

Según una forma de realización preferida, en el caso de la sustancia característica se trata de un colorante de luminiscencia. Según una forma de realización preferida, en el caso del colorante de luminiscencia se trata de un colorante de fluorescencia. Según una forma de realización preferida adicionalmente, en el caso del colorante de luminiscencia se trata de un colorante de fosforescencia. Según una forma de realización preferida adicionalmente, en el caso del colorante de luminiscencia se trata de un colorante de luminiscencia que se puede excitar en el rango UV, que emite en el rango espectral visible. Según una forma de realización preferida adicionalmente, se trata de un colorante de luminiscencia que se puede excitar en el rango espectral visible, que emite en el rango espectral visible. Según una forma de realización preferida adicionalmente, se trata de un colorante de luminiscencia que emite en el rango infrarrojo. En el caso de los colorantes se puede tratar tanto de moléculas puramente orgánicas como de complejos metalorgánicos.

Según una forma de realización preferida, se mezclan dos o más colorantes de luminiscencia fluorescentes o fosforescentes, para crear un sistema de transferencia de energía o sistema FRET, en el que el primer colorante de luminiscencia puede entregar tras la excitación su energía de excitación parcial o completamente al segundo colorante de luminiscencia. En el caso de un sistema FRET de este tipo, uno de los colorantes de luminiscencia implicados se puede excitar preferiblemente en el rango UV y emite en el rango espectral visible, mientras que el otro colorante de luminiscencia se puede excitar en el rango espectral visible y emite en el rango espectral visible.

Ejemplos de clases de sustancias de colorantes de luminiscencia que se pueden excitar en UV o que se pueden excitar en el rango espectral visible, que emiten en el rango espectral visible, son complejos metálicos luminiscentes y colorantes de luminiscencia puramente orgánicos. Clases de colorantes posibles son, por ejemplo, diarilpolienos, diarilketenos, arilacetilenos, oxazoles, pirazoles, benzazoles, antronas, quinonas, cianinas, rodaminas, oxacinas, fenoxacinas, tiacinas, fenotiocinas, perilenos, terilenos, cumarinas, benzoxacinas o benzotiocinas así como complejos metálicos de tierras raras, como por ejemplo complejos metálicos de tierras raras de β -dicetonato o complejos metálicos de tierras raras de dipicolinato, a este respecto preferiblemente complejos metálicos de tierras raras de carga neutra. También se pueden utilizar otras clases de colorantes de luminiscencia.

En particular, como clase de colorantes para colorantes de luminiscencia que se pueden excitar en el rango espectral visible y emiten en el rango visible, debido a su alta estabilidad a la luz se utilizan preferiblemente colorantes de perileno.

Ejemplos de colorantes de luminiscencia que emiten en el infrarrojo adecuados son complejos metálicos luminiscentes o colorantes de fluorescencia orgánicos tales como IR-1048, Cy7 o Nd(TTA)₃ (trifluoroacetato de neodimio-tris-tenoilo).

Ejemplos de sistemas FRET son por ejemplo mezclas de un colorante de fluorescencia que se puede excitar en verde-amarillo y un colorante de fluorescencia que emite en verde-amarillo, por ejemplo una mezcla con una razón en peso de 1:15 de 2,9-bis(2,6-diisopropilfenil)antra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraona (C₄₈H₄₂N₂O₄, un colorante de perileno que se puede excitar en verde que presenta una emisión de luminiscencia naranja, denominado en lo sucesivo "F-naranja") y N-(2-(4-oxo-4H-benzo[d][1,3]oxazin-2-il)fenil)naftalen-2-sulfonamida (C₂₄H₁₆N₂O₄S, un colorante de luminiscencia que se puede excitar en UV que presenta una emisión de luminiscencia verde, denominado en lo sucesivo "F-verde").

Un sistema FRET puede servir también para leer un componente forense en un pigmento de luminiscencia. Así, el colorante aceptor se puede excitar no solo mediante una transferencia de energía del colorante donador, sino también una excitación directa del colorante aceptor puede conducir a su luminiscencia. Por ejemplo, una mezcla de F-naranja y F-verde se puede excitar por un lado en el rango UV-A, por ejemplo a 365 nm (excitación del F-verde seguida de transferencia de energía a F-naranja). Por otro lado, para una prueba forense también se puede excitar directamente el F-naranja, por ejemplo mediante luz de la longitud de onda 525 nm. Por consiguiente, la excitación directa de la sustancia aceptora se puede usar para diferenciar sistemas FRET de otros sistemas de colorantes, y ofrece un grado de seguridad adicional, que se puede evaluar por ejemplo en un laboratorio o automáticamente mediante sensores.

Según una forma de realización preferida, el pigmento de luminiscencia contiene por tanto un sistema de transferencia de energía (sistema FRET), preferiblemente un sistema FRET de un colorante de luminiscencia que se puede excitar en UV como donador y un colorante de luminiscencia que se puede excitar en el rango visible como aceptor. Preferiblemente, en el caso del aceptor se trata de un colorante de perileno. Preferiblemente, el aceptor se usa como marcador forense.

Preferiblemente, en el caso de la sustancia característica se trata de un absorbedor de infrarrojos. De manera especialmente preferible, el absorbedor de infrarrojos no presenta absorción en el rango espectral visible o solo una absorción reducida. Según una forma de realización preferida, los absorbedores son de banda estrecha (por ejemplo con una FWHM (anchura a media altura, "full width at half maximum") de menos de 200 nm) o de banda aguda (por ejemplo con una FWHM de menos de 30 nm) y absorben con ello en un rango espectral estrecho. Según una forma de realización preferida adicionalmente, los absorbedores absorben en una banda ancha (por ejemplo con una FWHM de más de 200 nm). Según una forma de realización preferida, el máximo de absorción del absorbedor de infrarrojos se encuentra en el rango de 700 nm a 900 nm, preferiblemente en un rango de 700 nm a 800 nm, y con ello es adecuado para leerse a través de sensores de infrarrojos estándar para billetes de banco. Según una forma de realización preferida adicionalmente, el máximo de absorción del absorbedor de infrarrojos se encuentra por encima de 900 nm, más preferiblemente por encima de 950 nm, en particular preferiblemente en el rango de 1000 nm a 1100 nm, y por tanto no se detecta por sensores de infrarrojos estándar para billetes de banco, pero se puede detectar mediante sensores de infrarrojos especiales para billetes de banco. Según una forma de realización preferida, el máximo de absorción o una banda de absorción intensa del absorbedor de UV se encuentra en el rango UV-A de 315 nm a 380 nm, en particular preferiblemente en el rango de 350 nm a 380 nm. Según una forma de realización preferida adicionalmente, el máximo de absorción o una banda de absorción intensa del absorbedor de UV se encuentra en el rango UV-B/C de 200 nm a 315 nm, más preferiblemente de 220 nm a 290 nm, en particular preferiblemente de 240 nm a 270 nm.

Los absorbedores de infrarrojos adecuados se pueden obtener por ejemplo comercialmente de la empresa Fujifilm Imaging Colorants (por ejemplo CKK-55), de la empresa BASF (por ejemplo absorbedor IR Lumogen) o de la empresa Epolin con el nombre comercial Epolight. Por ejemplo, Epolight 4101 absorbe en banda estrecha a 739 nm y no muestra en el caso de una incorporación diluida a un polímero ningún color propio evidente. Por ejemplo, Epolight 4831 también absorbe en banda estrecha a 1000 nm y no muestra en el caso de una incorporación diluida a un polímero ningún color propio evidente.

Los absorbedores de UV adecuados se pueden obtener por ejemplo de la empresa BASF con los nombres comerciales Tinuvin y Chimassorb. Por ejemplo, Tinuvin 326 presenta una banda de absorción intensa a 360 nm y Chimassorb 81 una banda de absorción intensa a 330 nm.

Según una forma de realización preferida, en el caso de la sustancia característica se trata de un colorante conmutable. Preferiblemente se trata de un colorante termocrómico o fotocrómico. Según una forma de realización preferida, en el caso del colorante conmutable se trata de un compuesto fotocrómico. Preferiblemente se trata de un compuesto fotocrómico, que se puede conmutar entre un primer estado visible y un segundo estado visible o invisible. Preferiblemente, la operación de conmutación se realiza en un sentido mediante irradiación con luz UV, mientras que la conmutación inversa tiene lugar o bien por sí sola (térmicamente) o bien mediante irradiación con luz visible.

Según una forma de realización preferida, los colorantes fotocromicos son también colorantes de luminiscencia. A este respecto ambos o solo uno de los estados de conmutación del colorante pueden ser capaces de presentar luminiscencia. Los diferentes estados de conmutación pueden presentar propiedades de luminiscencia idénticas (por ejemplo emisión a la misma longitud de onda) o presentar propiedades de luminiscencia diferentes (por ejemplo cambio de la longitud de onda de emisión tras la operación de conmutación).

Según una forma de realización preferida, la banda de absorción o banda de emisión generada mediante la operación de conmutación, en particular la banda de absorción generada, se encuentra en el rango espectral visible. Según una forma de realización preferida adicionalmente, la banda de absorción o banda de emisión generada mediante la operación de conmutación se encuentra en el rango infrarrojo, por ejemplo en un rango de 700 nm a 900 nm.

Ejemplos de colorantes termocromicos adecuados son por ejemplo (a) moléculas orgánicas, que en el caso del cambio de la temperatura varían su color debido a una variación de la estructura, tales como 9,9'-bixantilideno y 10,10'-biantronilideno; (b) combinaciones de un leucocolorante (por ejemplo espirolactonas, espiropiranos) y un donador de protones reversible (por ejemplo bisfenol A, 1,2,3-triazoles) y un material de cambio de fase (por ejemplo parafina), que en el caso del cambio de la temperatura cambian el color debido a la protonación/desprotonación del leucocolorante; (c) colorantes o complejos metálicos, que varían su intensidad de color en función de la temperatura, por ejemplo extinción de temperatura en complejos de europio; y (d) combinaciones de varios colorantes con un comportamiento de temperatura diferente (por ejemplo de una mezcla de complejos de terbio y de europio, tal como se describe entre otros en el documento EP 0256922 B1, que puede presentar luminiscencia roja o verde en función de la temperatura).

A este respecto, (a) y (d) se prefieren debido al cambio de color claro y (b) es menos preferible debido a la complejidad y la difícil implementación.

Ejemplos de colorantes fotocromicos adecuados son por ejemplo espiropiranos, estilbenos/azaestilbenos, triarilmetanos, nitronas, fulgidas, naftopiranos, espirooxazinas, quinonas y diariletenos. Debido a su alta estabilidad a la luz se prefieren los diariletenos. Por ejemplo, el diarileno BTF6 (=1,2-bis(2-metil-1-benzotiofen-3-il)perfluorociclopenteno) en la estructura de anillo abierta absorbe en el rango UV a de 200 nm a 300 nm y no presenta ninguna banda de absorción evidente en el rango espectral visible, es decir es incoloro. Sin embargo, tras la irradiación con luz UV de la longitud de onda 254 nm se transforma en la estructura de anillo cerrada, que presenta una banda de absorción en el rango espectral visible a 530 nm, es decir tiene color. En el caso de excitación con luz UV de la longitud de onda 315 nm, tanto la estructura de anillo cerrada como la abierta emiten a 450 nm, es decir se trata al mismo tiempo de un colorante de luminiscencia.

Mediante la espera (térmicamente) o la irradiación con luz visible, por ejemplo luz de la longitud de onda 400 nm, se puede devolver la estructura de anillo cerrada de nuevo a la estructura de anillo abierta.

Además es posible, mediante una combinación dirigida (o encapsulación común) de diferentes sustancias características, generar codificaciones más complejas y generar partículas características, que son adecuadas al mismo tiempo para diferentes procedimientos de comprobación legibles a máquina.

Además de la sustancia característica, a las partículas poliméricas se les pueden añadir aditivos adicionales.

Según una forma de realización preferida, a las partículas poliméricas se les añaden denominados plastificantes, por ejemplo adipato de dietilhexilo, ftalato de dibutilo o ftalato de diisononilo. Como clases de sustancias se pueden utilizar en este caso di-ésteres del ácido ftálico, di-ésteres del ácido adípico y di-ésteres del ácido sebáico con monoalcoholes de cadena más larga (2-etilhexanol, isononanol, alcohol decílico, alcoholes grasos, alcohol bencílico, éter de glicol), tri-ésteres del ácido cítrico, ésteres de ácido fosfórico de alcoholes alifáticos de cadena más larga, ésteres de ácido dibenzoico de alcoholes alifáticos, ésteres de ácidos grasos con alcoholes alifáticos, di-ésteres de éteres de polietilenglicol, ésteres de ácidos resínicos con alcoholes alifáticos de cadena más larga, plastificantes a base de ésteres de ácidos grasos epoxidados o aceites epoxidados, plastificantes de carbono y parafinas cloradas. De este modo se pueden adaptar las propiedades mecánicas del polímero. En particular, se puede aumentar la capacidad de captación del material de núcleo para determinadas sustancias características.

Preferiblemente se añade en relación con la masa del material de núcleo del 0,1 al 5 por ciento en peso de plastificantes, más preferiblemente del 0,2 al 2%, en particular preferiblemente del 0,3 al 0,6%.

Según una forma de realización preferida adicionalmente, al material de núcleo se le añaden absorbentes de UV. De este modo se puede mejorar por ejemplo la solidez a la luz de la sustancia característica. Los absorbentes de UV añadidos absorben preferiblemente en un rango de longitud de onda de 200 nm a 350 nm. Absorbentes de UV adecuados se pueden obtener por ejemplo de la empresa BASF con el nombre comercial Tinuvin y Chimassorb, por ejemplo Chimassorb 81.

Según una forma de realización preferida adicionalmente, al material de núcleo se le añaden colorantes. De este modo se puede adaptar por ejemplo la coloración propia de las cápsulas (por ejemplo rojo o azul). También se pueden usar colorantes, para modular espectros de excitación o de emisión de las sustancias características.

- 5 Las partículas poliméricas, que se condensan en la resina, no tienen que ser obligatoriamente esféricas. En cuanto al conjunto polimérico mezclado con el colorante orgánico luminiscente también se pueden usar formas de partícula en forma de plaquita o indefinidas.

10 Según una realización preferida, los colorantes se extruyen en una masa polimérica y a continuación se muelen hasta el tamaño de grano deseado, preferiblemente en un rango de 0,05 μm a 100 μm .

15 Según la presente invención se incorporan núcleos de termoplástico, en los que se encuentran disueltas sustancias características (por ejemplo sustancias de fluorescencia, absorbedores de IR o UV metalorgánicos u orgánicos, sustancias fotocromicas), en particular sustancias de luminiscencia, en una matriz de durómero. De esta manera se consiguen entre otras las siguientes ventajas:

- estabilización de las sustancias de luminiscencia frente a ácidos y bases acuosos mediante el termoplástico (por ejemplo PMMA);
- por tanto para la estabilización frente a ácidos/bases no es necesaria ninguna cáscara externa cerrada;
- 20 - capacidad de molienda y con ello una escalabilidad más sencilla y más barata del proceso de producción hasta la escala industrial;
- debido a la disolución física de las sustancias de fluorescencia en el termoplástico se consigue una mayor eficiencia de luminosidad; de esta manera se obtienen como resultado una utilización de material reducida y menores costes;
- 25 - la modificación de la superficie mediante la matriz de durómero polar conduce a una incorporación mejorada a tintas de impresión.

30 Los pigmentos de seguridad se usan preferiblemente para la producción de documentos de valor. Esto tiene lugar preferiblemente en forma de una tinta de impresión, en particular para impresión offset, impresión serigráfica o impresión en huecograbado en acero. En lugar de incorporar los pigmentos directamente al barniz de impresión o la tinta de impresión, también se puede producir a partir de los pigmentos en primer lugar un concentrado de tinta. Este tiene por ejemplo un porcentaje de pigmento del 50% y se puede incorporar posteriormente al barniz de impresión o la tinta de impresión. Esto tiene ventajas en cuanto a la técnica de aplicación como por ejemplo una incorporación más rápida o que se evita la formación de polvo durante la incorporación.

35 Alternativamente, los pigmentos de seguridad también se pueden incorporar a una masa polimérica, preferiblemente para generar una mezcla madre, o para producir un sustrato de documento de valor, una lámina de seguridad, una fibra moteada o un hilo de seguridad. Esto puede tener lugar por ejemplo mediante extrusión.

40 La invención se describe a continuación más detalladamente mediante ejemplos. Los ejemplos no pertenecen al alcance de protección de las reivindicaciones adjuntas, pero sirven para entender la invención.

Ejemplo 1: Pigmento de fluorescencia verde

45 Se disuelven 50 g de bolas de PMMA con un peso molar promedio de 100000 g/mol con 5 g de N-(2-(4-oxo-4H-benzo[d][1,3]oxazin-2-il)fenil)naftalen-2-sulfonamida ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$) en 1 litro de diclorometano. La mezcla se vierte en un reactor con 5 litros de una disolución acuosa de dodecilsulfato de sodio al 1% y se dispersa con un homogeneizador durante 5 min. A continuación se evapora el diclorometano con agitación a 500 mbar. La fase acuosa restante contiene tras la eliminación del diclorometano aproximadamente 55 g de bolas de PMMA con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 2 μm , que contienen colorante 1 disuelto (en lo sucesivo denominado "PMMA 1"). Con una ultracentrífuga se lavan las partículas tres veces con en cada caso 1 litro de agua y a continuación se secan a 60°C.

55 En una amasadora de laboratorio se amasan los componentes

79,63 g del trímero de isocianurato de diisocianato de isoforona

22,46 g de benzamida

60 2,00 g de urea

14,12 g de melamina

10 g de PMMA 1

65 a 180°C hasta la solidificación. El granulado obtenido se muele hasta un tamaño de grano (d99) de 11 μm . Se

obtiene un porcentaje en masa del colorante en el pigmento del 0,72%.

El pigmento obtenido se incorpora con una concentración del 15% a un barniz offset (Sicpa Holding SA) con una desmenuzadora de tres cilindros y se imprime con un peso de impresión de 2 g/m² en la impresión offset. Se obtiene una impresión fluorescente en verde en el caso de una luz de excitación de 365 nm.

La impresión muestra una alta estabilidad frente a disolventes orgánicos así como ácidos y bases acuosos, mientras que las impresiones del colorante puro no son estables.

Ejemplo 2: Pigmento de fluorescencia rojo

Se disuelven 50 g de bolas de PMMA con un peso molar promedio de 100000 g/mol con 3 g de Eu(TTA)₃(TPPO)₂ (TTA = tenoiltrifluoroacetona; TPPO = óxido de trifenilfosfina) en 1 litro de diclorometano. La mezcla se vierte en un reactor con 5 litros de una disolución acuosa de dodecilsulfato de sodio al 1% y se dispersa con un homogeneizador durante 5 minutos. A continuación se evapora el diclorometano con agitación a 500 mbar. La fase acuosa restante contiene tras la eliminación del diclorometano aproximadamente 53 g de bolas de PMMA con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 2 µm, que contienen colorante 2 disuelto (en lo sucesivo denominado "PMMA 2"). Con una ultracentrífuga se lavan las partículas tres veces con en cada caso 1 litro de agua y a continuación se secan a 60°C.

En una amasadora de laboratorio se amasan los componentes

79,63 g del trímero de isocianurato de diisocianato de isoforona

31,72 g de p-toluenosulfonamida

2,00 g de urea

14,12 g de melamina

10 g de PMMA 2

a 180°C hasta la solidificación. El granulado obtenido se muele hasta un tamaño de grano (d₉₉) de 11 µm. El pigmento obtenido se incorpora con una concentración del 15% a un barniz offset (hubergroup Deutschland GmbH) con una desmenuzadora de tres cilindros y se imprime con un peso de impresión de 2 g/m² en la impresión offset. Se obtiene una impresión fluorescente en rojo en el caso de una luz de excitación de 365 nm.

La impresión muestra una alta estabilidad frente a disolventes orgánicos así como ácidos y bases acuosos, mientras que las impresiones del colorante puro no son estables.

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

En una amasadora de laboratorio se amasan los componentes

79,63 g del trímero de isocianurato de diisocianato de isoforona

31,72 g de p-toluenosulfonamida

2,00 g de urea

14,12 g de melamina

9 g de N-(2-(4-oxo-4H-benzo[d][1,3]oxazin-2-il)fenil)naftalen-2-sulfonamida (C₂₄H₁₆N₂O₄S)

a 180°C hasta la solidificación. El granulado obtenido se muele hasta un tamaño de grano de d₉₉: 11 µm. Se obtiene un porcentaje en masa de colorante en el pigmento del 6,6%.

El pigmento obtenido se incorpora con una concentración del 15% a un barniz offset (Sicpa Holding SA) con una desmenuzadora de tres cilindros y se imprime con un peso de impresión de 2 g/m² en la impresión offset.

Ejemplo 4: Pigmento de fluorescencia amarillo

Se disuelven 50 g de bolas de PMMA con un peso molar promedio de 120000 g/mol con 3 g de N-(2-(4-oxo-4H-benzo[d][1,3]oxazin-2-il)fenil)naftalen-2-sulfonamida (C₂₄H₁₆N₂O₄S) (= colorante 1) y 2 g de Eu(TTA)₃(TPPO)₂ (TTA = tenoiltrifluoroacetona; TPPO= óxido de trifenilfosfina) (=colorante 2) en 1 litro de diclorometano. La mezcla se vierte en un reactor con 5 litros de una disolución acuosa de dodecilsulfato de sodio al 1% y se dispersa con un

homogeneizador durante 5 min. A continuación se evapora el diclorometano con agitación a 500 mbar. La fase acuosa restante contiene tras la eliminación del diclorometano aproximadamente 55 g de bolas de PMMA con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 2 µm, que contienen colorante 1 y colorante 2 disueltos (en lo sucesivo denominados "PMMA 1-2"). Con una ultracentrífuga se lavan las partículas tres veces con en cada caso 1

litro de agua y a continuación se secan a 60°C.

En una amasadora de laboratorio se amasan los componentes

71,8 g de diisocianato de isoforona

34,8 g de p-toluenosulfonamida

20,09 g de melamina

10 g de PMMA 1-2

a 180°C hasta la solidificación. El granulado obtenido se muele hasta un tamaño de grano (d99) de 11 µm. El pigmento obtenido se incorpora con una concentración del 15% a una tinta de impresión serigráfica a base de agua (Pröll KG) con una desmenuzadora de tres cilindros y se imprime con un peso de impresión de 6 g/m² en la impresión serigráfica. Se obtiene una impresión fluorescente en amarillo mediante una excitación con 365 nm.

La impresión muestra una alta estabilidad frente a disolventes orgánicos así como ácidos y bases acuosos, mientras que las impresiones del colorante puro no son estables.

Ejemplo 5: Pigmento de fluorescencia amarillo

Se disuelven 25 g de bolas de PMMA con un peso molar promedio de 80000 g/mol con 2 g de N-(2-(4-oxo-4H-benzo[d][1,3]oxazin-2-il)fenil)naftalen-2-sulfonamida (C₂₄H₁₆N₂O₄S) (= colorante 1) en 0,5 litros de diclorometano. La mezcla se vierte en un reactor con 2,5 litros de una disolución acuosa de dodecilsulfato de sodio al 1% y se dispersa con un homogeneizador durante 5 min. A continuación se evapora el diclorometano con agitación a 500 mbar.

En un segundo reactor se disuelven 25 g de bolas de PMMA con un peso molar promedio de 100000 g/mol con 2 g de Eu(TTA)₃(TPPO)₂ (TTA = tenoiltrifluoroacetona; TPPO = óxido de trifenilfosfina) (=colorante 2) en 0,5 litros de diclorometano. La mezcla se vierte en un reactor con 2,5 litros de una disolución acuosa de dodecilsulfato de sodio al 1% y se dispersa con un homogeneizador durante 5 min. A continuación se evapora el diclorometano con agitación a 500 mbar.

Las fases acuosas restantes contienen tras la eliminación del diclorometano en cada caso aproximadamente 25 g de bolas de PMMA con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 2 µm, que contienen el colorante 1 disuelto o el colorante 2 disuelto (en lo sucesivo denominados "PMMA 1b" y "PMMA 2b"). Con una ultracentrífuga se lavan las partículas tres veces con en cada caso 1 litro de agua y a continuación se secan a 60°C.

En una amasadora de laboratorio se amasan los componentes

71,8 g de diisocianato de isoforona

22,46 g de benzamida

20,09 g de melamina

5 g de PMMA 1b

5 g de PMMA 2b

a 180°C hasta la solidificación. El granulado obtenido se muele hasta un tamaño de grano (d99) de 11 µm. El pigmento obtenido se incorpora con una concentración del 15% a una tinta de impresión serigráfica a base de agua (Pröll KG) con una desmenuzadora de tres cilindros y se imprime con un peso de impresión de 6 g/m² en la impresión serigráfica. Se obtiene una impresión fluorescente en amarillo mediante una excitación con 365 nm.

La impresión muestra una alta estabilidad frente a disolventes orgánicos así como ácidos y bases acuosos, mientras que las impresiones del colorante puro no son estables.

Ejemplo 6: Mediciones de intensidad y de estabilidad de los ejemplos 1 y 3 (ejemplo comparativo)

Las mediciones de intensidad se registran en las impresiones producidas con una geometría de medición definida. Para ello se usó como aparato de medición el espectrómetro de fluorescencia Perkin-Elmer LS50B.

Muestra	Porcentaje en masa de colorante en el pigmento	Intensidad de luminiscencia en el máximo de emisión 527 nm [recuentos]
Impresión del ejemplo 1	0,72%	398
Impresión del ejemplo 3	6%	392

En el ejemplo comparativo 3 se ha usado más de 8 veces la cantidad de colorante. Sin embargo, la intensidad obtenida de la luminiscencia no es mayor que en el ejemplo 1.

La estabilidad frente a bases se somete a prueba mediante la colocación durante 10 minutos de la impresión del ejemplo 1 y de la impresión del ejemplo comparativo 3 en sosa cáustica 1 molar. La medición de intensidad a continuación se realiza de nuevo con una geometría de medición definida. Para ello se usó también el aparato de medición Perkin-Elmer LS50B.

Muestra	Intensidad residual tras la prueba de estabilidad frente a bases
ejemplo 1	78%
ejemplo comparativo 3	12%

Ejemplo 7: Pigmento que absorbe IR

Se disuelven 25 g de bolas de PMMA con un peso molar promedio de 80000 g/mol con 1 g del absorbedor de IR CKK-55 (Fujifilm Imaging Colorants) y 0,25 g de ftalato de dibutilo en 0,5 litros de diclorometano. La mezcla se vierte en un reactor con 2,5 litros de una disolución acuosa de dodecilsulfato de sodio al 1% y se dispersa con un homogeneizador durante 5 min. A continuación se evapora el diclorometano con agitación a 500 mbar.

La fase acuosa restante contiene tras la eliminación del diclorometano aproximadamente 26 g de bolas de PMMA con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 2 µm, que contienen el absorbedor de IR disuelto CKK-55 (en lo sucesivo denominado "PMMA CKK-55"). Con una ultracentrífuga se lavan las partículas tres veces con en cada caso 1 litro de agua y a continuación se secan a 60°C.

En una amasadora de laboratorio se amasan los componentes

71,8 g de diisocianato de isoforona

22,7 g de benzamida

20,09 g de melamina

10 g de PMMA CKK-55

a 180°C hasta la solidificación. El granulado obtenido se muele hasta un tamaño de grano (d99) de 11 µm. El pigmento obtenido se incorpora con una concentración del 15% a un barniz offset (Sicpa Holding SA) con una desmenuzadora de tres cilindros y se imprime con un peso de impresión de 2 g/m² en la impresión offset. La impresión muestra una banda de absorción en el rango NIR a 850 nm.

La impresión muestra una alta estabilidad frente a disolventes orgánicos así como ácidos y bases acuosos, mientras que las impresiones del absorbedor puro no son estables.

Ejemplo 8: Pigmento fotocromico

Se disuelven 50 g de bolas de PMMA con un peso molar promedio de 110000 g/mol con 1,65 g de cis-1,2-diciano-1,2-bis(2,4,5-trimetil-3-tienil)eteno (C₁₈H₁₈N₂S₂) en 1 litro de diclorometano. La mezcla se vierte en un reactor con 5 litros de una disolución acuosa de dodecilsulfato de sodio al 1,5% y se dispersa con un homogeneizador durante 5 min. A continuación se evapora el diclorometano con agitación a 750 mbar. La fase acuosa restante contiene tras la eliminación del diclorometano aproximadamente 51 g de bolas de PMMA con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 2 µm, que contienen el colorante fotocromico disuelto (en lo sucesivo denominado "PMMA DBP"). Con una ultracentrífuga se lavan las partículas tres veces con en cada caso 1 litro de agua y a continuación se secan a 60°C.

En una amasadora de laboratorio se amasan los componentes

73,1 g de diisocianato de isoforona

20,47 g de benzamida

21,29 g de melamina

5

8,5 g de PMMA DBP

10 a 140°C hasta la solidificación. El granulado obtenido se muele hasta un tamaño de grano (d99) de 11 µm. El pigmento obtenido se incorpora con una concentración del 15% a un barniz offset (Sicpa Holding SA) con una desmenuzadora de tres cilindros y se imprime con un peso de impresión de 2 g/m² en la impresión offset. Se obtiene una impresión incolora, que en el caso de una irradiación con 330 nm muestra un aspecto de color rojizo. Este aspecto de color desaparece o bien mediante un ligero calentamiento o bien en el caso de irradiación con luz visible (por ejemplo de la longitud de onda de 520 nm).

15 La impresión muestra una alta estabilidad frente a disolventes orgánicos así como ácidos y bases acuosos, mientras que las impresiones del colorante puro no son estables.

Ejemplo 9: Pigmento con absorbedor de UV y color propio

20 Se disuelven 50 g de bolas de PMMA con un peso molar promedio de 100000 g/mol con 1,5 g del colorante azul "azul Sudán II" (1,4-bis-(butilamino)-antraquinona, C₂₂H₂₆N₂O₂) y 1 g del absorbedor de UV 2-hidroxi-4-(octiloxi)benzofenona (CH₃(CH₂)₇OC₆H₃(OH)COC₆H₅) en 1 litro de diclorometano. La mezcla se vierte en un reactor con 5 litros de una disolución acuosa de dodecilsulfato de sodio al 1% y se dispersa con un homogeneizador durante 5 min. A continuación se evapora el diclorometano con agitación a 750 mbar. La fase acuosa restante contiene tras la eliminación del diclorometano aproximadamente 51 g de bolas de PMMA con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 2 µm, que contienen el colorante azul y el absorbedor de UV disueltos (en lo sucesivo denominados "PMMA SBUV"). Con una ultracentrífuga se lavan las partículas tres veces con en cada caso 1 litro de agua y a continuación se secan a 60°C.

30 En una amasadora de laboratorio se amasan los componentes

73,1 g de diisocianato de isoforona

20,47 g de benzamida

35

21,29 g de melamina

8,5 g de PMMA SBUV

40 a 140°C hasta la solidificación. El granulado obtenido se muele hasta un tamaño de grano (d99) de 11 µm. El pigmento obtenido se incorpora con una concentración del 15% a un barniz offset (Sicpa Holding SA) con una desmenuzadora de tres cilindros y se imprime con un peso de impresión de 2 g/m² en la impresión offset. Se obtiene una impresión, que tiene un color azul y adicionalmente presenta una banda de absorción en el rango de 280-350 nm.

45

La impresión muestra una alta estabilidad frente a disolventes orgánicos así como ácidos y bases acuosos, mientras que las impresiones del absorbedor puro no son estables.

REIVINDICACIONES

1. Pigmento de seguridad para la producción de documentos de valor, que comprende una matriz de durómero que comprende un polímero de adición así como una pluralidad de partículas de núcleo integradas en la misma de un polímero termoplástico con una sustancia característica disuelta en las partículas de núcleo, encontrándose las partículas de núcleo termoplásticas en la matriz de durómero en una concentración de entre el 0,1 y el 25 por ciento en peso, siendo la sustancia característica una sustancia orgánica o una metalorgánica y presentando el pigmento de seguridad un tamaño de grano d99 de menos de 6 µm.
2. Pigmento de seguridad, según la reivindicación 1, siendo la sustancia característica una sustancia característica fluorescente o fosforescente o fotocromática o termocromática o un colorante de absorción de UV o IR o VIS.
3. Pigmento de seguridad, según la reivindicación 1 o 2, pudiéndose excitar la sustancia característica fluorescente o fosforescente en el rango espectral UV y emitiendo en el rango espectral visible.
4. Pigmento de seguridad, según una de las reivindicaciones 1 a 3; pudiéndose excitar la sustancia característica fluorescente o fosforescente en el rango espectral UV o visible y emitiendo en el rango espectral IR.
5. Pigmento de seguridad, según una de las reivindicaciones 1 a 4, encontrándose en las partículas de núcleo dos colorantes luminiscentes diferentes en forma disuelta, que forman un sistema de transferencia de energía, en el que el primer colorante tras la excitación transfiere su energía de excitación parcial o completamente al segundo colorante.
6. Pigmento de seguridad, según una de las reivindicaciones 1 a 5, seleccionándose el polímero termoplástico de poliestireno (PS), poliácridatos, polietileno (PE), polipropileno (PP), policarbonatos (PC), poliamidas (PA), poliuretanos (PU), poliureas (PH), tereftalato de polietileno (PET) u otros poliésteres, preferiblemente de poliestireno (PS) o de uno de los poliácridatos metacrilato de polimetilo (PMMA), acetato de polivinilo (PVAC), cloruro de polivinilo (PVC), poliácridonitrilo (PAN), de manera especialmente preferible de poliestireno (PS) o metacrilato de polimetilo (PMMA).
7. Pigmento de seguridad, según una de las reivindicaciones 1 a 6, encontrándose las longitudes de cadena del polímero termoplástico en el rango de 1 000 a 1 000 000 g/mol, en particular a de 50 000 a 250 000 g/mol.
8. Pigmento de seguridad, según una de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo la matriz de durómero un polímero de adición, concretamente una mezcla de diferentes mono-, di- o triaminas y un monómero de isocianato trimérico, preferiblemente el trímero de isocianurato de diisocianato de isofozona.
9. Pigmento de seguridad, según una de las reivindicaciones 1 a 8, encontrándose las partículas de núcleo termoplásticas en la matriz de durómero en una concentración de entre el 3 y el 20 por ciento en peso.
10. Procedimiento para la producción de un pigmento de seguridad para la producción de documentos de valor, según la reivindicación 1, que presenta las etapas:
 - a) la etapa de disolver una sustancia característica orgánica o metalorgánica en un polímero termoplástico, para proporcionar de esta manera partículas de termoplástico con sustancia característica disuelta en las mismas;
 - b) la etapa de incorporar las partículas de termoplástico obtenidas en la etapa a) con sustancia característica disuelta en las mismas a una matriz de durómero;
 - c) la etapa de moler el producto obtenido en la etapa b) para dar pigmentos de seguridad, es decir la molienda de las partículas de pigmento hasta un tamaño de grano d99 menor de 6 µm.
11. Procedimiento, según la reivindicación 10, comprendiendo la etapa a) las siguientes subetapas:
 - a1) disolver el polímero termoplástico así como la sustancia característica orgánica o metalorgánica en un disolvente orgánico;
 - a2) dispersar la disolución de la etapa a1) en un medio acuoso usando un tensioactivo;
 - a3) eliminar el disolvente orgánico;
 - a4) aislar las partículas de núcleo;
 teniendo lugar en la etapa b) la integración de las partículas de núcleo preferiblemente mediante un proceso de amasado o de extrusión de las partículas de núcleo junto con los monómeros del polímero de adición.
12. Concentrado de tinta, que comprende pigmentos de seguridad, según una de las reivindicaciones 1 a 9, en particular con una concentración de los pigmentos de seguridad de más del 40 por ciento en peso.
13. Tinta de impresión para impresión offset, impresión serigráfica o impresión en huecograbado en acero que comprende pigmentos de seguridad, según una de las reivindicaciones 1 a 9, preferiblemente con una concentración

de los pigmentos de seguridad del 1 al 40 por ciento en peso, de manera especialmente preferible del 1 al 20 por ciento en peso.

14. Documento de valor, que comprende pigmentos de seguridad, según una de las reivindicaciones 1 a 9.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 5795379 A
- DE 102006008245 A1
- EP 1208382 B1
- EP 0226367 B1
- EP 1445998 A1
- WO 0240600 A1
- EP 0256922 B1