

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-303044- -00000-0000

Fecha: 2013-12-30 17:18:27
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 379 FASENACIONALII
Folios: 66

DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. **EXPEDIENTE No.** _____

USO DE MARCADORES RAMAN PARA AUTENTIFICACION DE DOCUMENTOS

54. **TITULO** _____
DE SEGURIDAD

51. **CLASIFICACION INTERNACIONAL** _____

71. **SOLICITANTE** _____
FÁBRICA NACIONAL DE MONEDA Y TIMBRE - REAL CASA
DE LA MONEDA Y OTRO

DOMICILIO _____
MADRID, ESPAÑA

74. **APODERADO** _____
JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

22. **BOGOTÁ, D.C.** _____



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-303044- -00000-0000

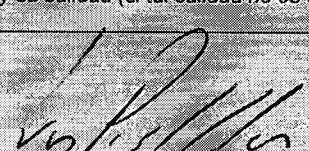
Fecha: 2013-12-30 17:18:27 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 66

radicación

AS. 126.637

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL –PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☐ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☒ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/EP2012/060329	Fecha 01.06.2012
Publicación Internacional No.		WO 2012/164054	Fecha 06.12.2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
USO DE MARCADORES RAMAN PARA AUTENTIFICACION DE DOCUMENTOS DE SEGURIDAD			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN
FÁBRICA NACIONAL DE MONEDA Y TIMBRE - REAL CASA DE LA MONEDA			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		C/ Jorge Juan, 106, E-28009	No. TELEFONO
CIUDAD		Madrid	CORREO ELECTRÓNICO
DEPARTAMENTO/ESTADO			NACIONALIDAD O ES
PAÍS DE RESIDENCIA		ES	LUGAR DE CONSTITUCIÓN
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. ROMERO FANEGO		Juan José	ES
2. GARCÍA JUEZ		Vicente	ES
3. FERNÁNDEZ LOZANO		José Francisco	ES
4. GAMO ARANDA		Javier	ES
5. RODRÍGUEZ BARBERO		Miguel Ángel	ES
6. RUIZ QUEVEDO		Andrés	ES
7. LORITE VILLALBA		Israel	ES
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
1. ES		Madrid	Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV-CSIC, Kelsen, 5, E-28049
2. ES		Madrid	Fábrica Nacional de Moneda y Timbre - Real Casa de la Moneda, C/ Jorge Juan, 106 E-28009
3. ES		Madrid	Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV-CSIC, Kelsen, 5, E-28049
4. ES		Madrid	Fábrica Nacional de Moneda y Timbre - Real Casa de la Moneda, C/ Jorge Juan, 106 E-28009
5. ES		Madrid	Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV-CSIC, Kelsen, 5, E-28049
6. ES		Madrid	Fábrica Nacional de Moneda y Timbre - Real Casa de la Moneda, C/ Jorge Juan, 106 E-28009
7. ES		Madrid	Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV-CSIC, Kelsen, 5, E-28049
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☒ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja de información complementaria.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
CADENA SARMIENTO		JUAN PABLO	C.C . 80.410.337 T.P . 57492
DIRECCIÓN		Calle 70A 4 41	No. TELÉFONO 7442200
CIUDAD		Bogotá, D.C.	CORREO ELECTRÓNICO
PAÍS		CO	No. RADICACIÓN O PROTOCOLO DE PODER GENERAL
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO (32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1. EP		EP	11382183.9 2011/06/02
2. US		US	61/514,688 2011/08/03

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS			
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.				
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES			
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado o número de registro.				
13	REDUCCIÓN DE TASAS			
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento. Micro, pequeñas y medianas empresas ☐ Universidades públicas o privadas ☐ Entidades sin ánimo de lucro ☐ Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos				
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☒ SI ☐ NO			
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.				
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	No. 13-106285, 13-106340 Fecha: 10.12.2013		
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL			
Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio) 				
17	ANEXOS			
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano 1. ☒ Descripción N° de folios: 4-43 2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 15 3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 49-50 4. ☒ Resumen. 5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. 6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. 7. ☐ Arte final 12 x 12. 8. ☐ Anexo formato digital. </td> <td style="vertical-align: top;"> Documentación Jurídica 9. ☐ Poderes, si fuera el caso. 10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante. 11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. 12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso. 13. Reducción de tasas Micro, pequeñas o medianas empresas ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004. Universidades públicas o privadas ☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación Entidades sin ánimo de lucro ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio. ☒ Hoja de información complementaria. ☒ Otros, especificar: IPRP 14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. 15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. 16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación. 17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10. </td> </tr> </table>			Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano 1. ☒ Descripción N° de folios: 4-43 2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 15 3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 49-50 4. ☒ Resumen. 5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. 6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. 7. ☐ Arte final 12 x 12. 8. ☐ Anexo formato digital.	Documentación Jurídica 9. ☐ Poderes, si fuera el caso. 10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante. 11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. 12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso. 13. Reducción de tasas Micro, pequeñas o medianas empresas ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004. Universidades públicas o privadas ☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación Entidades sin ánimo de lucro ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio. ☒ Hoja de información complementaria. ☒ Otros, especificar: IPRP 14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. 15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. 16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación. 17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano 1. ☒ Descripción N° de folios: 4-43 2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 15 3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 49-50 4. ☒ Resumen. 5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. 6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. 7. ☐ Arte final 12 x 12. 8. ☐ Anexo formato digital.	Documentación Jurídica 9. ☐ Poderes, si fuera el caso. 10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante. 11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. 12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso. 13. Reducción de tasas Micro, pequeñas o medianas empresas ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004. Universidades públicas o privadas ☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación Entidades sin ánimo de lucro ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio. ☒ Hoja de información complementaria. ☒ Otros, especificar: IPRP 14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. 15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. 16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación. 17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.			

HOJA DE INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

1	(12) TIPO DE SOLICITUD		NUMERO DE RADICACIÓN	
☒ Patente de invención			FECHA DE PRESENTACIÓN	
☐ Patente de Modelo de Utilidad				
4	(71) SOLICITANTE (S)			
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN	TIPO
2. CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS C.S.I.C.				
3.				
4.				
5	DATOS DEL SOLICITANTE			
PAÍS DE RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
2. ES			Madrid	Serrano, 117 E-28006
3.				
4.				
TELÉFONO		FAX	E-MAIL	NACIONALIDAD
2.				
3.				
4.				
6	(72) INVENTOR (ES)			
APELLIDOS		NOMBRE	NACIONALIDAD	
3.				
4.				
5.				
7	DATOS INVENTOR (ES)			
DIRECCIÓN		CIUDAD	DEPARTAMENTO/ESTADO	PAÍS RESIDENCIA
3.				
4.				
5.				
9	(30) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	NÚMERO	FECHA (AAAA/MM/DD)
5.				
6.				
7.				
8.				
9.				
10.				

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
6 December 2012 (06.12.2012)

WIPO | PCT

(10) International Publication Number

WO 2012/164054 A1

(51) International Patent Classification:
B42D 15/00 (2006.01) **G07D 7/12** (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2012/060329

(22) International Filing Date:
1 June 2012 (01.06.2012)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
11382183.9 2 June 2011 (02.06.2011) EP
61/514,688 3 August 2011 (03.08.2011) US

(71) Applicants (for all designated States except US):
FÁBRICA NACIONAL DE MONEDA Y TIMBRE - REAL CASA DE LA MONEDA [ES/ES]; C/ Jorge Juan, 106, E-28009 Madrid (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS C.S.I.C.** [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **ROMERO FANE-GO, Juan José** [ES/ES]; Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV-CSIC, Kelsen, 5, E-28049 Madrid (ES). **GARCÍA JUEZ, Vicente** [ES/ES]; Fábrica Nacional De Moneda Y Timbre - Real Casa De La Moneda, C/ Jorge Juan, 106, E-28009 Madrid (ES). **FERNÁNDEZ LOZANO, José Francisco** [ES/ES]; Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV-CSIC, Kelsen, 5, E-28049 Madrid (ES). **GAMO ARANDA, Javier** [ES/ES]; Fábrica Nacional De Moneda Y Timbre - Real Casa De La Moneda, C/ Jorge Juan, 106, E-28009 Madrid (ES). **RODRÍGUEZ BARBERO, Miguel Ángel** [ES/ES]; Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV-CSIC, Kelsen, 5, E-28049 Madrid (ES). **RUIZ**

QUEVEDO, Andrés [ES/ES]; Fábrica Nacional De Moneda Y Timbre - Real Casa De La Moneda, C/ Jorge Juan, 106, E-28009 Madrid (ES). **LORITE VILLALBA, Israel** [ES/ES]; Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV-CSIC, Kelsen, 5, E-28049 Madrid (ES).

(74) Agent: **FERNANDEZ ARIZPE, Almudena**; ABG Patentes, S.L., Avenida de Burgos, 16D, Edificio Euromor, E-28036 Madrid (ES).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: USE OF RAMAN MARKERS FOR AUTHENTICATING SECURITY DOCUMENTS

(57) Abstract: The present invention relates to the use of non deactivable security markers comprising the combination of at least two types of nanoparticles of materials presenting Raman effect, wherein said nanoparticles are in a dispersed state or is forming agglomerates of between 2 and 500 nanoparticles. The invention also relates to security documents, articles or elements incorporating these markers, as well as to a method and system for the detection thereof.

WO 2012/164054 A1

USO DE MARCADORES RAMAN PARA AUTENTIFICACION DE DOCUMENTOS DE SEGURIDAD

CAMPO DE LA INVENCIÓN

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

ANTECEDENTES

El empleo de diferentes elementos de seguridad que dificultan la falsificación de documentos se ha extendido en los últimos años, como demuestra el amplio número de patentes existentes en este campo. Algunos de estos elementos son detectables por el ser humano, mientras que otros elementos de seguridad que son incorporados a los documentos requieren del empleo de herramientas especiales para su detección. Entre estas herramientas se encuentran los métodos espectroscópicos, tales como la espectroscopía de absorción UV-VIS, la espectroscopía de emisión de fluorescencia, la espectroscopía de IR o la espectroscopía Raman.

Así, pigmentos o sustancias luminiscentes se han incorporado en diversos documentos de seguridad para certificar la autenticidad de los mismos para cuya detección u observación se requiere el empleo de una luz de excitación en una determinada región de longitudes de onda (por ejemplo luz UV). No obstante, el empleo de este tipo de pigmentos o sustancias luminiscentes cuenta con algunos inconvenientes, entre ellos la limitada cantidad de transiciones ópticas (absorciones y emisiones) con propiedades adecuadas para esta aplicación.

Por su parte, la espectroscopía Raman también ha sido descrita como método de detección adecuado para la autenticación de documentos. El efecto Raman se basa en una dispersión inelástica de un fotón que se produce tras hacer incidir luz sobre un material. Dicho de otra manera, se produce una transferencia de energía entre la luz y el material de manera que la luz que sale del material tiene una frecuencia (o una longitud de onda o una energía) diferente a la de la luz incidente. Para poder observar este efecto, es preciso emplear una luz fuertemente monocromática, en general una radiación láser. La nueva frecuencia con la que sale la luz está directamente relacionada con las frecuencias de vibración de los enlaces entre los átomos que componen el material, y, por tanto, con los fonones típicos de la red en el caso de un cristal o un vidrio. El efecto Raman es, por tanto, un efecto vibracional, al igual que la espectroscopía infrarroja, y en ambos casos

se miden las vibraciones típicas del material, bien de los enlaces químicos o de la red cristalina en su conjunto. Esto hace del efecto Raman una potente herramienta para determinar la estructura y/o composición de materiales. Por ejemplo, la espectroscopía Raman se puede utilizar para reconocer drogas o para estudiar pigmentos en obras de arte antiguas, etc, y es muy utilizado en la industria química y farmacéutica. No obstante, no todos los materiales presentan efecto Raman. En particular, los metales y aquellos materiales cuya estructura cristalina sea cúbica muestran una señal nula. Sin embargo, el resto de estructuras cristalinas, los vidrios e incluso gases y líquidos presentan efecto Raman.

Dado que el espectro Raman de cada material es único, distintos compuestos se han incorporado en elementos de seguridad como marcadores que permiten la autenticación de los mismos. Así, por ejemplo el uso de polidiacetilenos como compuestos activos Raman en tintas de seguridad se describe en la patente US 5,324,567. En este documento se emplean estos compuestos en forma de partículas con una dimensión máxima de 40 micras. Por su parte, el documento US 5,718,754 describe un pigmento que tiene adsorbido en su superficie un compuesto que presenta grupos azo, azometino o cromóforos policíclicos que muestran espectro Raman. Otros compuestos de naturaleza orgánica empleados en forma de micropartículas como marcadores Raman se describen en US2002/0025490.

No obstante, el empleo de estos compuestos como marcadores Raman no supone un sistema de autenticación especialmente seguro, dado que la propia divulgación de su estructura permitiría reproducirlo, haciendo el sistema fácilmente falsificable, siempre que se disponga de los medios adecuados para su síntesis. Además, cuando se elige un único material Raman para dibujar por ejemplo una imagen invisible o un código de barras, se encuentran regiones en las que existe una alta concentración de un material (el material activo Raman) que no se encuentran en el resto del documento, lo que permite deducir la presencia de una imagen y puede, además, permitir conocer el material empleado, usando para ello técnicas de microanálisis adecuadas.

Por otro lado, es conocido en el estado de la técnica que los materiales en forma de nanopartículas tienen unas propiedades diferentes de aquellas que muestran en el material masivo (en tamaños grandes, superiores a una micra). Así, se ha descrito que la posición de los picos Raman varía con el tamaño de las nanopartículas. Es decir, nanopartículas de un material particular con un tamaño de partícula bien definido, presentan un espectro Raman con unos picos bien

definidos en unas posiciones bien establecidas. Este mismo material pero con un tamaño de partículas diferente, presenta un espectro muy similar al anterior pero desplazado en frecuencias, de manera que es fácil distinguir ambos materiales.

El documento WO2010/135351 describe nanopartículas que comprenden un núcleo constituido por un marcador activo y una cubierta metálica. Estas nanopartículas pueden actuar como etiquetas ópticas siendo útiles para identificar o cuantificar sustancias u objetos, y encuentran aplicaciones como medida de seguridad para evitar la falsificación de documentos, serialización, trazabilidad, etc.. Entre los materiales empleados como marcadores se citan compuestos poliaromáticos conjugados, porfirinas, ftalocianinas, óxidos metálicos y líquidos iónicos. Los documentos US2007/165209 y US2006/038979 hacen referencia a un método para proporcionar un elemento de seguridad para documentos, en particular billetes, que comprende aplicar una etiqueta a una porción del documento, donde dicha etiqueta comprende una nanopartícula metálica, una molécula activa al Raman asociada en la superficie de la nanopartícula y un encapsulante rodeando dicha nanopartícula. La mencionada etiqueta puede ser aplicada además como una tinta.

En todos estos casos, el elemento metálico se emplea como amplificador de la señal Raman, sin ningún efecto en el espectro en sí, por lo que no suponen una mejora como sistema de seguridad, salvo por el hecho de permitir reducir la cantidad de material activo y con ello aumentar la dificultad de su contratipado.

Por tanto, existe una clara necesidad de desarrollar nuevas composiciones y métodos que dificulten la falsificación de documentos de seguridad.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los autores de la presente invención han observado que el espectro Raman de las nanopartículas de un material, ya sea orgánico o inorgánico, se ve modificado al variar el estado de aglomeración de las mismas. Cuando las nanopartículas se encuentran aglomeradas, la frecuencia a la que aparecen los picos en el espectro Raman es diferente a la encontrada cuando las nanopartículas se encuentran en estado disperso. Por tanto, el estado de dispersión o el estado de aglomeración de las nanopartículas permite definir nuevas propiedades del material de seguridad y se puede considerar como un nuevo marcador para la autenticidad del mismo.

Las nanopartículas pueden encontrarse en forma dispersa o formando aglomerados. En general, las nanopartículas en estado sólido presentan un alto grado de aglomeración y estos aglomerados son difíciles de romper volviendo a

formarse de forma espontánea, a menos que las nanopartículas sean tratadas de alguna forma particular.

Para poder emplear el estado de aglomeración de las nanopartículas como marcador Raman en documentos de seguridad, se debe tener un control sobre el tamaño de estos aglomerados para permitir seleccionar un estado de aglomeración concreto que lleva asociado un espectro Raman particular y único.

Dado que resulta muy complicado de determinar si las nanopartículas se encuentran de forma dispersa o formando aglomerados de un tamaño controlado, se dispone de un sistema de seguridad difícilmente reproducible. No sólo es necesario que se conozca el tipo de nanopartícula empleado, sino que también es necesario conocer si se encuentran de forma dispersa o cuál es su estado de aglomeración concreto y reproducirlo.

Se ha observado además, que la combinación de dos tipos de nanopartículas en estado disperso o con un estado de aglomeración bien definido para cada uno da lugar a un espectro Raman diferente a cada uno de ellos por separado. Por tanto, dicho espectro es particular y únicamente puede darse para una combinación concreta de tipos de nanopartículas en estado disperso o con un estado de aglomeración concreto para cada uno de ellos, por lo que el empleo de esta combinación supone incluso una mejora adicional en la seguridad del documento, dado que la reproducibilidad de la combinación es aún más difícil.

En particular, se ha observado que las nanopartículas dispersas o los aglomerados que comprenden entre 2 y 500 nanopartículas, permiten definir un espectro Raman característico y diferenciado para cada uno de ellos. Es decir, existe un espectro Raman único para el estado disperso y para cada tamaño de aglomerado dentro del referido intervalo. En particular, se producen cambios en la energía a la que aparecen los picos Raman y en la anchura de los mismos que resultan ser fácilmente distinguibles.

En consecuencia, un primer aspecto de la presente invención lo constituye el uso de una combinación que comprende, al menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman, donde cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas, se encuentra en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, donde dichos aglomerados tienen un tamaño menor de 2 micras, para preparar o marcar un documento, artículo o elemento de seguridad.

Los, al menos, dos tipos de nanopartículas se diferencian en su composición química, en su estructura cristalina, en su forma, en su tamaño y/o en su estado

de dispersión o aglomeración, pero siempre condicionadas a que se encuentren en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas.

En un segundo aspecto, la invención se dirige a un artículo, documento o elemento de seguridad que comprende la combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman, donde cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas se encuentra en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, donde dichos aglomerados tienen un tamaño menor de 2 micras.

En un tercer aspecto, la invención se dirige a un método para la incorporación de una combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas como las definidas previamente, en un documento o artículo de seguridad, donde dicha incorporación se realiza:

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

donde la combinación de los, al menos, dos tipos de nanopartículas forma parte de una única composición que se incorpora al artículo o documento de seguridad según cualquiera de los métodos i)-iii), o

donde cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas forma parte de una composición independiente, siendo la combinación de composiciones resultante la que se incorpora al artículo o documento de seguridad según cualquiera de los métodos i)-iii).

Asimismo, la invención se refiere a un método para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad como se ha definido previamente, que comprende medir el espectro Raman de dicho documento, artículo o elemento de seguridad, para determinar la presencia de una combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman, donde cada uno de los al menos dos tipos de nanopartículas se encuentra en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, donde dichos aglomerados tienen un tamaño menor de 2 micras.

En otro aspecto, la invención hace referencia a un sistema para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad tal como se ha definido previamente, que comprende:

- un posicionador donde se coloca el documento, artículo o elemento de seguridad;

- un conjunto de lentes que permite focalizar la luz proveniente de un haz láser incidente sobre la parte del documento, artículo o elemento que se quiere irradiar;
- un detector multicanal de espectros Raman;
- un filtro para bloquear la radiación láser que llega al detector multicanal.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Esquema de un espectro Raman

Figura 2: Espectros Raman de nanopartículas de Co_3O_4 aisladas y dispersas (AlCo1), de aglomerados de cien nanopartículas (AlCo100) y de aglomerados de miles de nanopartículas en su estado natural (Co_3O_4).

Figura 3: Variación de la posición (a) y la anchura (b) del pico Raman principal del Co_3O_4 en función de su estado de aglomeración.

Figura 4: Espectro Raman correspondiente a una mezcla 1:1 en peso de nanopartículas aisladas, dispersas y aglomerados de 100 nanopartículas de Co_3O_4 .

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El empleo de la combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas, en la que las nanopartículas se encuentran en forma dispersa o formando aglomerados con un tamaño controlado supone un sistema de marcación muy seguro, dado que sólo se puede comprobar la presencia de material de seguridad empleando un sistema adecuado para la obtención del espectro Raman. La región en la que aparece el espectro Raman de un material depende de la longitud de onda de la radiación de excitación, pero su bajísima intensidad y su proximidad a la longitud de onda de excitación hacen que no sea posible distinguirlo a menos que se empleen equipos de medida adecuados.

La combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas en estado disperso o con un estado de aglomeración concreto para cada una de ellos, proporciona un espectro Raman bien diferenciado, dando lugar a una mezcla definida y reproducible. Dicha combinación de nanopartículas constituye un marcador de seguridad codificable. Esto supone un aumento en la complejidad del marcador de seguridad dado que viene caracterizado no solo por la composición del mismo, sino también por el estado de dispersión o aglomeración de las nanopartículas que lo constituyen.

Composiciones empleadas en la invención

La presente invención se refiere en un primer aspecto al uso de una combinación que comprende, al menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman, donde cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas se encuentran en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, donde dichos aglomerados tienen un tamaño menor de 2 micras, para preparar o marcar un documento, artículo o elemento de seguridad.

En el contexto de la presente invención, el término "*nanopartículas*" se refiere a una estructura cuyo tamaño medio es inferior a 1 micra, es decir, su tamaño medio se encuentra comprendido entre 1 y 999 nm. Las nanopartículas pueden presentar una morfología esférica, laminar o fibrilar, siendo su principal característica que, al menos, una de sus dimensiones sea nanométrica, es decir inferior a una micra, preferentemente menor de 100 nm, más preferentemente menor de 50 nm, aún más preferentemente menor de 25 nm. No obstante, debe tenerse en cuenta que dicho tamaño de nanopartícula se encuentra condicionado a que, en el caso de que las nanopartículas se encuentren formando aglomerados, dichos aglomerados tienen un tamaño menor de 2 micras.

El término "tipo de nanopartículas" se refiere a un conjunto de nanopartículas caracterizadas por su composición química, estructura cristalina, forma, tamaño y estado de dispersión o aglomeración.

Tal como se ha mencionado previamente, los, al menos, dos tipos de nanopartículas empleadas en la presente invención se diferencian, por tanto, en su composición química, en su estructura cristalina, en su forma, en su tamaño y/o en su estado de dispersión o aglomeración, pero siempre condicionadas a que se encuentren en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas.

De forma preferente, los, al menos, dos tipos de nanopartículas empleadas en la presente invención se diferencian en su composición química, en su estructura cristalina, en su tamaño y/o en su estado de dispersión o aglomeración, pero siempre condicionadas a que se encuentren en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas.

El término "estado de dispersión" se utiliza en el contexto de la presente invención para definir nanopartículas que se encuentran dispersas, es decir, nanopartículas aisladas que no están en contacto directo entre sí por interacciones físicas o químicas. Dicho estado de dispersión proporciona un único espectro Raman para

11

un tipo de nanopartículas, independientemente del número de nanopartículas aisladas presentes.

El término "*estado de aglomeración*" o "*aglomerados*" se utiliza en el contexto de la presente invención para definir la asociación de un número determinado y controlado de nanopartículas, siempre comprendido entre 2 y 500, que se mantienen unidas por procesos físicos, es decir, sin que se produzca reacción química entre ellas. El tamaño de los aglomerados resultantes de dicha asociación es inferior a 2 micras, más preferiblemente inferior a 500 nm, aún más preferiblemente inferior a 200 nm. A diferencia del estado de dispersión, hay un espectro Raman único y característico para cada tamaño de aglomerado, es decir, el espectro Raman depende del número de nanopartículas presentes en cada aglomerado.

Por tanto, cuando se definen dos tipos de nanopartículas diferenciadas por su estado de dispersión o de aglomeración, debe entenderse dos tipos de nanopartículas, una de las cuales se encuentra en estado disperso y la otra formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, o bien ambas formando aglomerados de distinto tamaño, es decir, aglomerados que contienen distinto número de nanopartículas, siempre comprendido entre 2 y 500.

En una forma de realización preferente, uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas se encuentra formando aglomerados de menos de 400 nanopartículas, más preferiblemente de menos de 300, más preferiblemente de menos de 200, más preferiblemente de menos de 150, más preferiblemente de menos de 100, más preferiblemente de menos de 50, aún más preferiblemente de menos de 25.

El término "*combinación*" en la presente invención se refiere a una mezcla física de los, al menos, dos tipos de nanopartículas como se han descrito anteriormente. Dicha combinación de los, al menos, dos tipos de nanopartículas puede formar parte de una única composición (denominada composición de seguridad) o bien cada tipo de nanopartículas puede incorporarse en una composición independiente dando como resultado la combinación de, al menos, dos composiciones (denominadas composiciones de seguridad).

Por tanto, por el término "*composiciones de seguridad*" debe entenderse una composición que comprenden la combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas como se ha definido previamente, o una combinación de dos composiciones, cada una de las cuales comprende un tipo de nanopartícula como se ha definido previamente.

La combinación de los, al menos, dos tipos de nanopartículas puede dar lugar, entre otras, a las siguientes composiciones de seguridad:

- una composición que comprende dos tipos de nanopartículas, donde dichas nanopartículas se encuentran en estado de dispersión o en el mismo estado de aglomeración, presentan el mismo tamaño de nanopartícula y misma forma de nanopartícula, pero tienen diferente composición química;
- una composición que comprende dos tipos de nanopartículas, donde dichas nanopartículas tienen la misma composición química, la misma estructura cristalina, el mismo tamaño de nanopartícula y la misma forma de nanopartícula, pero presentan diferente estado de dispersión o de aglomeración;
- una composición que comprende dos tipos de nanopartículas, donde dichas nanopartículas tienen la misma composición química, el mismo tamaño de nanopartícula, la misma forma de nanopartícula y se encuentran en estado de dispersión o en el mismo estado de aglomeración, pero presentan diferente estructura cristalina;
- la combinación de dos composiciones, cada una de las cuales comprende un tipo de nanopartículas, y donde dichas nanopartículas se encuentran en estado disperso o en el mismo estado de aglomeración, presentan el mismo tamaño de nanopartícula y misma forma de nanopartícula, pero tienen diferente composición química;
- la combinación de dos composiciones, cada una de las cuales comprende un tipo de nanopartículas, y donde dichas nanopartículas tienen la misma composición química, la misma estructura cristalina, el mismo tamaño de nanopartícula y la misma forma de nanopartícula, pero presentan diferente estado de dispersión o de aglomeración;
- la combinación de dos composiciones, cada una de las cuales comprende un tipo de nanopartículas, y donde dichas nanopartículas tienen la misma composición química, el mismo tamaño de nanopartícula, la misma forma de nanopartícula y se encuentran en estado de dispersión o en el mismo estado de aglomeración, pero presentan diferente estructura cristalina,

con la condición de que en todas estas composiciones o combinación de composiciones, los, al menos, dos tipos de nanopartículas se encuentran en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas.

Por su parte, el término "*material que presenta efecto Raman*" se refiere a cualquier tipo de material, ya sea de naturaleza orgánica o inorgánica, capaz de

proporcionar un espectro Raman característico de dicho material. Es decir, debe ser un material que permita la dispersión inelástica de los fotones que le llegan tras hacer incidir luz sobre él, de manera que la luz que sale de este material tenga una frecuencia distinta a la de la luz incidente.

Los materiales que constituyen las nanopartículas empleadas en la invención están caracterizados por presentar un espectro Raman bien definido, que viene determinado tanto por su composición, estructura cristalina, forma y tamaño, como por su estado de dispersión o de aglomeración.

En una realización particular, el material constitutivo de las nanopartículas de la composición de la invención se selecciona entre silicio, óxidos metálicos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, silicatos, boratos, aluminatos, polímeros termoestables, polímeros termoplásticos y resinas poliméricas. Preferiblemente, el material se selecciona entre silicio y óxidos metálicos, más preferentemente Co_3O_4 , Ce_2O_3 , TiO_2 , $\text{X}(\text{WO}_3)_4$ o XNbO_3 , donde X pueden ser elementos alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición o lantánidos.

Las nanopartículas utilizadas en la composición de la invención pueden ser sintetizadas por distintos métodos convencionales conocidos por el experto en este tipo de procesos, e incluyen métodos cerámicos, mecanoquímicos, métodos químicos o electroquímicos o técnicas de deposición física o química en fase vapor. El tamaño de las partículas de la invención puede ser seleccionado durante el propio proceso de síntesis, empleando por ejemplo surfactantes adecuados en los procesos de fabricación por métodos químicos, o mediante la realización de procesos controlados de molienda para la reducción del tamaño de partícula desde materiales masivos.

De acuerdo con una realización de la invención, los, al menos, dos tipos de nanopartículas se encuentran en una proporción entre 1:1 y 20:1 en peso, preferiblemente entre 1:1 y 10:1, más preferiblemente entre 1:1 y 5:1, incluso más preferiblemente entre 1:1 y 3:1 en peso.

En una forma de realización preferente, las nanopartículas de la invención, ya sea de forma dispersa o formando aglomerados de un número determinado y controlado de nanopartículas de entre 2 y 500, se encuentran depositadas sobre un sustrato o sobre partículas soporte de mayor tamaño, es decir, de un rango superior al nanométrico. Las partículas soporte o sustratos sobre los que se depositan las nanopartículas deben ser químicamente inertes, no pudiendo reaccionar con las mencionadas nanopartículas. Además, dichas partículas o

sustratos deben estar constituidos por materiales que no presente señal Raman en las mismas frecuencias que las nanopartículas.

Para su preparación, se puede emplear por ejemplo la técnica descrita en el documento WO2010/010220. Dicha técnica permite obtener nanopartículas dispersas, así como aglomerados con un tamaño controlado, de manera que se pueda asociar un espectro Raman único y característico para el estado disperso y para cada estado de aglomeración.

Preferiblemente, las nanopartículas se adicionan para su dispersión en una proporción menor de un 5% en peso en relación a las partículas soporte, preferiblemente menor de un 3% en peso, más preferiblemente entre 0.03 y 2% en peso.

En una realización particular, las nanopartículas se encuentran depositadas sobre partículas soporte, preferentemente estas partículas se encuentran dentro del rango micrométrico. Dichas partículas pueden estar constituidas por materiales de naturaleza orgánica o inorgánica, pero siempre que dicho material no presente señal Raman en las mismas frecuencias que las nanopartículas. Dichas partículas pueden estar constituidas por materiales de naturaleza inorgánica como óxidos metálicos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, silicatos, boratos o aluminatos, por materiales de naturaleza orgánica como polímeros termoestables, polímeros termoplásticos o resinas poliméricas, o por materiales de naturaleza metálica. Preferentemente son partículas micrométricas de materiales óxidos, semiconductores o aislantes.

En otra realización particular, las nanopartículas se encuentran depositadas sobre un sustrato inerte. El sustrato utilizado se selecciona de entre un material de tipo cerámico, vítreo, polimérico, metálico, o materiales compuestos o híbridos. Más preferiblemente, se selecciona entre alúmina, silicio monocristalino, esmalte cerámico, una aleación metálica como kovar o cualquier combinación de las mismas.

En otra realización particular, el sustrato empleado presenta forma de fibras. Preferentemente, dichos sustratos son fibras naturales, tales como por ejemplo fibras de algodón.

Una vez depositadas las nanopartículas sobre cualquiera de los sustratos mencionados, éstas forman un recubrimiento sobre dicho sustrato de un espesor preferiblemente inferior a 100 nm, más preferiblemente inferior a 50 nm.

En una realización preferente de la invención, los, al menos, dos tipos de nanopartículas, presentan la misma composición química, la misma estructura

cristalina, el mismo tamaño de nanopartícula y la misma forma de nanopartícula, pero diferente estado de aglomeración.

De forma aún más preferente, los, al menos, dos tipos de nanopartículas presentan la misma composición química, la misma estructura cristalina, el mismo tamaño de nanopartícula y la misma forma de nanopartícula, pero uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas se encuentran en estado disperso, y el otro de los, al menos, dos tipos de nanopartículas se encuentra formando aglomerados que comprenden entre 2 y 500 nanopartículas, más preferentemente entre 10 y 100 nanopartículas.

El empleo de nanopartículas de un mismo material, misma estructura cristalina, misma forma de nanopartícula y mismo tamaño de nanopartícula en dos estados de aglomeración diferentes, o uno en estado disperso y el otro en un estado de aglomeración concreto, supone un importante aumento en la seguridad del sistema. Dado que el espectro Raman es único y sólo puede darse para una combinación concreta de, al menos, dos tipos de nanopartículas con distinto estado de aglomeración/dispersión, dicha combinación se puede considerar como un excelente marcador de seguridad.

Un posible método de marcación de documentos de seguridad es la impresión en los mismos de imágenes especiales, como las grecas en los billetes de dólares, o códigos de barras, que supongan un determinado código. Una mejora sustancial de estas impresiones es emplear para ello tintas invisibles, como por ejemplo tintas de seguridad que actúen mediante el efecto Raman. No obstante, cuando se elige el empleo de un único material con efecto Raman para dibujar una de estas imágenes invisibles o códigos de barras, se encuentran regiones en las que existe una alta concentración de un material (el material activo al Raman) que no se encuentra en el resto del documento, lo que permite deducir la presencia de una imagen y puede, además, permitir conocer el material empleado, usando para ello técnicas de microanálisis adecuadas.

Las composiciones de seguridad descritas en este documento, pueden emplearse para la generación de tintas de seguridad que permitan realizar imágenes o códigos de barras invisibles.

Así, el empleo de una combinación de dos tintas, que comprenden nanopartículas que presentan la misma composición química pero diferente estructura cristalina, diferente tamaño de nanopartícula, diferente forma de nanopartícula, o diferente estado de aglomeración/dispersión, permite disponer de dos tonos visuales diferentes, cada uno de ellos asociado a una de estas tintas, lo que permite

generar imágenes binarias o códigos de barras invisibles. Además, en este caso no es posible observar variaciones de composición en el documento de seguridad, haciendo mucho más difícil, si no imposible, deducir la presencia de una imagen o de un código de barras o, conocida la presencia de esta imagen o código de barras, determinar las características del material con el que estos están hechos.

Documentos, artículos y elementos de seguridad

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un elemento de seguridad que comprende la combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas, tal y como se ha definido previamente.

De acuerdo con la presente invención, el término elemento de seguridad se refiere a un elemento que es integrado en un documento o artículo de seguridad con el fin de autenticarlo. El elemento de seguridad puede ser integrado en el artículo o documento de seguridad en su masa (como por ejemplo masa de papel, hilos de seguridad, fibrillas de seguridad, marcas de agua, efectos táctiles, tiras celulósicas, planchetes u otros elementos habitualmente empleados) o en su superficie (como por ejemplo los hologramas añadidos en diferentes billetes y tarjetas de crédito, tintas de seguridad, láminas plásticas u otros elementos que son habitualmente utilizados).

No obstante, dado que la espectroscopía Raman es sensible fundamentalmente a la región superficial, se prefiere la incorporación del elemento de seguridad en la superficie del documento o artículo.

El elemento de seguridad puede estar distribuido aleatoriamente o fijado en posiciones concretas del documento o artículo, y otorga las características de seguridad al documento o artículo que lo contiene, pudiendo ser estas características de muy diversa índole, siempre que tengan por objeto dificultar la falsificación de los documentos o artículos de seguridad o facilitar su autenticación.

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

Estos elementos de seguridad se pueden preparar a partir de las composiciones de seguridad que comprenden la combinación de los, al menos, dos tipos de

nanopartículas definidas previamente, siguiendo los métodos habituales conocidos por el experto en la materia.

En una realización particular de la invención, las nanopartículas se depositan en soportes con forma de fibras. Así, es posible depositar dichas nanopartículas sobre fibras naturales, preferentemente fibras de algodón, de manera que se dispone de fibras de seguridad que se incorporan al elemento de seguridad como parte de las propias fibras que componen el papel de seguridad.

En otra forma de realización particular, las nanopartículas se depositan sobre partículas soporte, donde éstas a su vez se incorporan a la formulación de una tinta, dando lugar así a tintas de seguridad.

En una forma de realización particular, el elemento de seguridad está formado por una composición de seguridad que comprende la combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas tal como se han definido previamente. En otra forma de realización particular, el elemento de seguridad está formado por la combinación de, al menos, dos composiciones de seguridad, donde cada una de dichas composiciones de seguridad comprende un tipo de nanopartículas tal como se ha definido previamente.

En otra forma de realización particular, el elemento de seguridad está formado por la combinación de dos tintas de seguridad, donde cada una de dichas tintas de seguridad comprende un tipo de nanopartículas como se ha definido previamente. En esta forma de realización, los tipos de nanopartículas comprendidos en ambas tintas de seguridad presentan la misma composición química pero presentan diferente estructura cristalina, diferente tamaño de nanopartícula, diferente forma de nanopartícula y/o diferente estado de dispersión o de aglomeración.

De forma preferente, el elemento de seguridad está formado por la combinación de dos tintas de seguridad, donde dichas tintas de seguridad comprenden nanopartículas con la misma composición química, misma estructura cristalina, misma forma y tamaño, pero en una de las, al menos, dos tintas, las nanopartículas se encuentran en estado disperso y en la otra de las, al menos, dos tintas, las nanopartículas se encuentran formando aglomerados de un tamaño controlado de entre 2 y 500 nanopartículas.

Si las nanopartículas, que son absolutamente invisibles, se depositan sobre micropartículas transparentes, o incluso sobre las propias partículas que forman parte de las tintas empleadas como elementos de seguridad, se pueden imprimir con ellas imágenes en cualquier parte de un documento, sin posibilidad de que sean detectadas a simple vista o por métodos convencionales, salvo los definidos

en esta patente. Además, dado que las tintas empleadas para definir ambos colores en las imágenes binarias y códigos de barras tienen la misma composición química, no es posible distinguir la presencia de estas imágenes empleando ninguna otra técnica de caracterización. Así, por ejemplo se puede dibujar sobre la cifra de un billete una imagen particular, siendo esta imagen únicamente detectable empleando un equipo Raman adecuado.

En el caso particular de utilizar tintas, el elemento de seguridad está formado no sólo por un material con unas propiedades bien definidas en cuanto a que presenta un espectro Raman concreto, sino también por un determinado código, bien sea una imagen bidimensional, un anagrama o un código binario como un código de barras. Este método simplifica la detección del elemento de seguridad, dado que éste se encuentra localizado en una región bien definida del documento de seguridad.

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

En otro aspecto, la invención también se dirige a un artículo o documento de seguridad que comprende una combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas según se ha definido previamente. Asimismo, la invención se dirige a un artículo o documento de seguridad que comprende un elemento de seguridad tal como se ha descrito previamente.

De acuerdo con la presente invención, el término artículo o documento de seguridad se refiere a aquél que presenta unas características particulares que aseguran su origen y, por lo tanto, su autenticidad. Entre estos artículos o documentos de seguridad se encuentran todos aquellos utilizados por las administraciones públicas y sus organismos públicos, así como los utilizados en el sector privado, cuando éstos circulan de forma masiva entre el conjunto de ciudadanos y empresas, y que contiene medios o dispositivos de identificación, autenticación o antifalsificación. De forma preferente, los documentos o artículos de seguridad se seleccionan entre los documentos de identificación, como tarjetas de identificación, pasaportes, pases y similares, y los documentos de valor, como billetes, cheques, sellos, certificados y similares.

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

La combinación de los, al menos, dos tipos de nanopartículas de la invención, se puede incorporar al artículo o documento de seguridad:

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

En una forma de realización particular, la combinación de los, al menos, dos tipos de nanopartículas empleada en la invención puede formar parte de una única composición de seguridad que se incorpora al artículo o documento de seguridad según cualquiera de los procedimientos i)-iii) descritos anteriormente.

En otra forma de realización particular, cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas forma parte de una composición de seguridad independiente, siendo la combinación de composiciones de seguridad resultante la que se incorpora al artículo o documento de seguridad según cualquiera de los procedimientos i)-iii) descritos anteriormente.

La combinación de la invención puede añadirse a la masa de papel de los documentos de seguridad como una carga en seco, formando parte de la propia masa del papel. No obstante, dado que la técnica de medida es sensible fundamentalmente a la región superficial, se prefiere su incorporación en la superficie del documento como holograma o hilo de seguridad aventanillado, o formando parte del encolado o barnizado. También puede ser incorporada en filmes poliméricos, como por ejemplo filmes de alcohol polivinílico, que pueden recubrir el artículo o documento de seguridad. Asimismo, la combinación puede ser incorporada en las tintas empleadas para la impresión del documento de seguridad, pudiendo formar parte imperceptible de imágenes, figuras, leyendas, códigos de barras o elementos de marcación táctil.

La deposición de las nanopartículas sobre micropartículas o sobre un sustrato de un tamaño adecuado permite, además, solucionar el problema de que las nanopartículas atraviesen los poros de la trama del papel, dado que las micropartículas o el sustrato, por su mayor tamaño, quedan retenidos en la masa de papel junto con las nanopartículas depositadas en su superficie.

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

En una realización particular de la invención, las nanopartículas se depositan en sustratos con forma de fibras. Así, es posible depositar dichas nanopartículas sobre fibras naturales, preferentemente fibras de algodón, de manera que se

dispone de fibras de seguridad que se incorporan al material de seguridad de forma directa, como parte de las propias fibras que componen el papel.

En otra realización particular, las nanopartículas se depositan sobre micropartículas, donde éstas a su vez se incorporan a la masa del papel en forma de pigmento o se incorporan a la propia formulación de la tinta, formando así tintas de seguridad tal como se ha mencionado previamente para los elementos de seguridad.

Las combinaciones de nanopartículas de la invención poseen un tamaño de partícula descrito y caracterizado por no ser detectables a simple vista cuando se integran en el documento o artículo de seguridad. En una realización particular, el porcentaje de la composición de seguridad incorporada al documento o artículo de seguridad es inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior al 1 % en peso, y superior al 0.005 % en peso del total del documento o artículo de seguridad. Esta baja concentración dificulta la identificación composicional por técnicas al uso como pueden ser análisis químico, difracción de rayos X, técnicas espectroscópicas o similares. No obstante, la identificación de la composición no representa en sí mismo al marcador de seguridad, puesto que la respuesta específica se consigue por la combinación de nanopartículas con una composición química, estructura cristalina, forma y tamaño determinados, que se encuentran en estado de dispersión o en un estado de aglomeración bien definido.

El número de diferentes marcadores de seguridad aumenta con el número de diferentes materiales activos al Raman empleados, que vienen caracterizados por su composición química así como por su estructura cristalina, la forma y tamaño de las nanopartículas, y por su estado de dispersión o de aglomeración; por tanto, el número de marcadores de seguridad diferentes que pueden generarse es prácticamente ilimitado. Esto permite generar marcadores de seguridad codificados, de tal forma que un determinado marcador de seguridad corresponda a documentos que han sido creados en un determinado momento, o para un determinado valor o finalidad particular, o por un determinado organismo, haciendo por lo tanto trazables los documentos de seguridad y aumentando además la seguridad de los mismos.

Las composiciones de seguridad que comprenden los, al menos, dos tipos de nanopartículas están siempre activas, no siendo posible que una composición de seguridad no muestre las bandas correspondientes al espectro Raman que la caracterizan por la aplicación de ondas electromagnéticas u otros campos externos, ya sean eléctricos, magnéticos, luminosos o térmicos. De esta forma, es

imposible que un documento de seguridad pueda ser tomado por una falsificación por no presentar las características correspondientes a la composición de seguridad. Asimismo, los materiales comprendidos en las composiciones de seguridad no pueden modificar su respuesta al Raman sin que se destruya el documento de seguridad del que forman parte indisoluble, por lo que las composiciones de seguridad se caracterizan por ser permanentes y no desactivables.

Las nanopartículas empleadas en la invención están formadas por materiales muy estables, no siendo en general sensibles a procesos de oxidación o hidratación. No obstante, las nanopartículas o los aglomerados pueden en ocasiones ser recubiertas con capas de materiales inertes, tales como la alúmina, vidrios, silicatos, u otros materiales óxidos para protegerlos del medio ambiente. Igualmente, las nanopartículas podrán ser también recubiertas con polímeros u otros materiales orgánicos, para mejorar su adherencia a las fibras del papel o para su mejor vehiculización en el caso de que formen parte de tintas.

La combinación de los, al menos, dos tipos de nanopartículas descrita en la presente invención permite realizar el marcado de artículos o documentos de seguridad de forma eficiente, presentando un sistema de codificación seguro basado en la combinación intencionada de nanopartículas de materiales en estado disperso o con un estado de aglomeración determinado, que muestran un efecto Raman dependiente de su composición, estructura cristalina, forma, tamaño y estado de dispersión o de aglomeración, lo que da lugar a un número prácticamente ilimitado de posibles marcadores de seguridad únicos. Las composiciones de seguridad descritas son permanentes, no desactivables y presentan una respuesta codificada que requiere el empleo de un sistema de detección diseñado al efecto.

Método de autenticación

En otro aspecto, la invención se refiere a un método para determinar la autenticidad de un documento o artículo de seguridad, que comprende medir el espectro Raman de dicho documento o artículo de seguridad para determinar la presencia del marcador de seguridad, es decir, para determinar la presencia de una combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman, donde cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas se encuentran en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas.

Los, al menos, dos tipos de nanopartículas se diferencian en su composición química, en su estructura cristalina, en su forma, en su tamaño y/o en su estado de dispersión o aglomeración, pero siempre condicionadas a que se encuentren en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas.

En una realización particular, la invención se dirige a un método para determinar la autenticidad de un documento o artículo de seguridad, que comprende la combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman, donde cada uno de los al menos dos tipos de nanopartículas se encuentran en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, que comprende:

- (a) irradiar el documento o artículo de seguridad con radiación láser monocromática; y
- (b) medir su espectro Raman.

La radiación láser monocromática que llega al documento o artículo de seguridad es dispersada por éste, en particular por el marcador de seguridad o composición contenida en dicho documento o artículo que comprende la combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman, donde cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas, presenta un estado de aglomeración pre-determinado, y sale con una frecuencia distinta a la de la luz incidente. El espectro Raman resultante está compuesto, por tanto, por picos desplazados con respecto a la señal del láser por una frecuencia que corresponde con un modo de vibración de los enlaces del material constitutivo de las nanopartículas en su estado de dispersión o en un estado de aglomeración concreto.

En el caso más sencillo posible, en el que sólo haya un modo de vibración en el material, se tiene el pico láser a una determinada longitud de onda, y se obtienen picos Raman desplazados con respecto a dicha longitud de onda por una cantidad correspondiente a un número entero de veces la frecuencia de vibración del material, tal como se esquematiza en la Figura 1.

En esta figura, el pico de intensidad proveniente del haz láser se encuentra situado en el centro de la imagen. A ambos lados del pico láser, se observan dos juegos de picos. Estos picos se encuentran desplazados del pico láser por una o dos veces la frecuencia del modo de vibración del material. Los picos que están a la derecha del láser, a menor frecuencia (o energía), se denominan picos Stokes, mientras que los que aparecen a su izquierda, son los picos anti-Stokes. Los picos Stokes corresponden al caso en el que se emiten fonones a la red, es decir, el

choque del haz láser con la red produce la aparición de vibraciones en el material y por ello el láser dispersado presenta una energía menor, siendo ésta coincidente con la energía de las vibraciones generadas. En cambio, los picos anti-Stokes se deben a una interacción de la luz láser con el material donde la radiación dispersada muestra una energía mayor a la del haz incidente, correspondiente con una de las vibraciones del material. Los picos anti-Stokes son mucho menos probables que los Stokes, por lo que muestran menos intensidad.

Por tanto, una vez obtenido un documento o artículo de seguridad que comprende la combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman, donde cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas se encuentra en estado disperso o presenta un estado de aglomeración controlado y pre-determinado para cada uno de ellos, se hace incidir sobre él, o sobre una zona concreta del mismo donde se haya ubicado dicha combinación, un haz de luz láser monocromática, y se mide su espectro Raman. Dicho espectro Raman es único y particular de la combinación de los, al menos, dos tipos de nanopartículas contenida en dicho documento o artículo de seguridad, y en particular del estado disperso o del estado de aglomeración concreto para cada tipo de nanopartículas, y se considera, por tanto, como espectro Raman de referencia para su empleo en la autenticación de documentos o artículos de seguridad.

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

- a) irradiar el documento o artículo de seguridad con radiación láser monocromática;
- b) medir el espectro Raman tras hacer incidir sobre él la mencionada luz láser monocromática;
- c) comparar el espectro Raman obtenido en la etapa b) con un espectro Raman de referencia, correspondiente a un documento o artículo de seguridad que incluye una composición que comprende la combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman, donde cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas, se encuentra en estado disperso o presenta un estado de aglomeración pre-determinado.

La autenticidad del documento o artículo de seguridad se comprueba tras verificar si, el espectro Raman obtenido en la etapa b), coincide con el espectro Raman de

referencia del marcador de seguridad, o está dentro de unos límites pre-establecidos. Por tanto, en una realización particular, el método de autenticación de la invención comprende una etapa adicional de verificar si el espectro Raman obtenido en la etapa b), coincide con el espectro Raman de referencia del marcador de seguridad, o está dentro de unos límites pre-establecidos.

De acuerdo con otra realización particular, el espectro Raman obtenido tras hacer incidir sobre el documento o artículo de seguridad la luz láser monocromática representa una codificación.

Detector

Para la obtención del espectro Raman, se puede utilizar un sistema de detección que comprenda una fuente de radiación monocromática, como por ejemplo un láser de Nd:YAG doblado que emite a una longitud de onda de 532 nm. Dado que la intensidad de las líneas Raman es muy pequeña, varios órdenes de magnitud más pequeños que la intensidad de emisión de fluorescencia para cualquier material y mucho menos intensa que la de la luz láser incidente, se hace necesario emplear filtros que permitan bloquear la radiación láser. Adicionalmente, el sistema de detección comprende un monocromador, para recoger la intensidad de las señales Raman a las distintas frecuencias o longitudes de onda, así como un sistema óptico adecuado.

En una realización particular, el sistema de detección del espectro Raman es compacto, asegurándose que todos los elementos están bien alineados. Para ello, se puede utilizar un microscopio. De esta manera, la luz láser de excitación incide a través de un objetivo de microscopio, y se recoge la señal dispersada usando el mismo objetivo. Usando un objetivo de microscopio de pocos aumentos (5x ó 10x) se puede medir el espectro Raman de una región de, aproximadamente, 1 mm de diámetro. Esta forma de obtención del espectro Raman es adecuada para los casos en los que las nanopartículas se encuentran ubicadas en una región bien concreta del documento o artículo de seguridad. En el caso de que dichas nanopartículas no se encuentren localizadas en una región concreta, se puede incluir un sistema de desplazamiento sobre dicho documento o artículo de seguridad, de manera que se pueden localizar las nanopartículas dispuestas al azar sobre el mismo.

En una forma de realización preferente, el sistema de detección del espectro Raman comprende un detector multicanal. Este tipo de detectores permite obtener el espectro Raman de una sola vez, evitando así que se tenga que hacer un

barrido de frecuencias o longitudes de onda a lo largo del tiempo, lo que facilita la revisión del espectro Raman, localizando los picos Raman buscados en tiempos muy cortos. Por tanto, el empleo de este tipo de detectores permite autenticar documentos de seguridad a altas velocidades.

Por tanto, en una forma de realización particular, el sistema para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad tal como se han definido previamente comprende:

- un posicionador donde se coloca el documento, artículo o elemento de seguridad;
- un conjunto de lentes que permite focalizar la luz láser incidente sobre la parte del documento, artículo o elemento que se quiere irradiar;
- un detector multicanal de espectros Raman;
- un filtro para bloquear la radiación láser que llega al detector multicanal, y que proviene directamente de la fuente láser emisora.

En una forma de realización preferente, el detector multicanal es un detector denominado comúnmente CCD.

En otra forma de realización particular, este sistema comprende, además, un dispositivo que permite comparar el espectro Raman obtenido con el espectro Raman de referencia, y verificar así si el documento, artículo o elemento analizado comprende el marcador de seguridad.

En el caso de que se emplee el marcador de seguridad descrito en esta patente para la realización de imágenes binarias o códigos de barras, el sistema de detección comprende un sistema óptico de focalización, un sistema de imagen adecuado, y dos filtros que permiten pasar únicamente la longitud de onda del pico Raman correspondiente a cada una de las tintas. En este caso, al estar la imagen en una región bien definida del documento de seguridad, la medida se realiza únicamente en esta región.

Ejemplos

EJEMPLO 1 – Uso de una mezcla de nanopartículas dispersas de mullita y un aglomerado de molibdato de bismuto como marcadores de seguridad aplicados superficialmente en papel de seguridad para imprimir billetes de curso legal.

Las características de la suspensión de nanopartículas son:

Las nanopartículas de mullita tienen forma acicular con 50 nm de diámetro y 300 nm de longitud. Dichas nanopartículas se encuentran en estado disperso y vienen caracterizadas por la presencia de un pico Raman a 970 cm^{-1} .

Las nanopartículas de molibdato de bismuto tienen morfología esférica con 20 nm de diámetro. Dichas nanopartículas se encuentran en un estado aglomerado, donde los aglomerados tienen un tamaño de 200 nm. Vienen caracterizadas por la presencia de dos picos Raman a 712 y 846 cm^{-1} .

La suspensión acuosa de nanopartículas posee un contenido en sólidos del 15% en peso en el que 5% en peso son nanopartículas de mullita y el 10 % en peso son nanopartículas de molibdato de bismuto.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de impresión de huecograbado fabricada por Panday-Graph, un cilindro de huecograbado fabricado por Ziraba, papel de composición fibrosa basada en celulosa natural fabricado en una máquina de papel de forma redonda en la FNMT, barniz de larga duración y reticulante fabricados por Sicpa y una dispersión de las referidas nanopartículas en solución acuosa.

A continuación se detallan las principales características de las instalaciones y materiales indicados:

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

Temperatura de túnel de secado: 145 °C

Velocidad de máquina: 90 m/min

Velocidad de aspiración: 2500 rpm

Velocidad de soplado: 2400 rpm

Humedad residual del papel tras secado: 6,1 – 6,8%

Condiciones del cilindro de huecograbado

Tipo de grabado: químico

Lineatura: 60 lin/cm

Profundidad de alveolo: 54 micras

Tabla: 910 mm

Diámetro: 200 mm

Condiciones del barniz y reticulante:

Denominación comercial del barniz: Primer 803696W

Denominación comercial del reticulante: Aditivo Primer 370010

Viscosidad del barniz tras adición del reticulante: 20 s CP4

Viscosidad del barniz para aplicación: 18 s CP4

Condiciones principales del papel:

Composición fibrosa: 100% celulosa

Gramaje: 90 g/m²

Gramaje tras el proceso de barnizado: 96 g/m²

Espesor: 115 micras

Lisura Bendtsen en cara fieltro: < 700 ml/min

Lisura Bendtsen en cara tela: < 800 ml/min

Porosidad Bendtsen: < 20 ml/min

Porosidad Bendtsen tras arrugado: <140 ml/min

Grado Cobb: 40 – 70 g/cm²

Cenizas: < 3%

Opacidad: 84%

Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina de impresión para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, colocado el cilindro de huecograbado, colocada la bobina de papel en el eje desbobinador y distribuida la banda de papel en el circuito de la máquina se realiza la mezcla del barniz con el reticulante en una proporción del 1,5% en peso del segundo sobre el primero, en condiciones de agitación suave en el propio bidón de 20 kg del barniz. A esta mezcla se añaden 100 ml de la dispersión acuosa de las referidas nanopartículas. Una vez asegurada la perfecta dispersión de los componentes se bombea el contenido del bidón al tintero de la máquina de impresión. Se acciona el posicionamiento del papel sobre el cilindro de impresión comenzando la aplicación del barniz en todo el ancho de la banda de papel en una de las caras, controlando la humedad final del papel, viscosidad del barniz y las condiciones de máquina en todo el proceso de impresión. Una vez bobinado el papel a la salida de máquina se extrae la bobina de la bobinadora y se coloca en la desbobinadora en el sentido de desbobinado adecuado para imprimir el barniz en la cara opuesta. Tras la finalización del proceso se deja la bobina en reposo en un tiempo mínimo de maduración de 24 horas a temperatura ambiente (23°C y 50% HR).

EJEMPLO 2 – Uso de una mezcla de nanopartículas de óxido de cerio y nanopartículas de dióxido de titanio como marcadores de seguridad aplicados en la masa del papel de seguridad con destino a la impresión de pasaportes.

Las características de la suspensión de nanopartículas son:

Las nanopartículas de óxido de cerio, CeO₂, tienen morfología esférica con 70 nm de diámetro. Las nanopartículas de óxido de cerio se encuentran en estado disperso y vienen caracterizadas por la presencia de un pico Raman a 465 cm⁻¹.

Nanopartículas de dióxido de titanio, TiO₂, en la forma cristalina anatasa, con morfología esférica y diámetro promedio de 12.5 nm. Las nanopartículas de

dióxido de titanio se encuentran formando aglomerados de 200 nm de diámetro. Vienen caracterizadas por la presencia de un pico Raman principal a 145 cm^{-1} .

La suspensión acuosa de nanopartículas posee un contenido en sólidos del 10% en peso el que 5% en peso son nanopartículas de óxido de cerio y el otro 5% en peso son aglomerados de nanopartículas de dióxido de titanio.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de papel de forma redonda y una dispersión acuosa de fibras celulósicas convenientemente blanqueadas y refinadas en procesos productivos previos que junto a distintos productos químicos como antiespumantes, agentes retentivos de cargas, agentes fijadores de color, cargas minerales como bióxido de titanio o silicato de alúmina, colorantes pigmentarios, reguladores iónicos y de pH y resinas de resistencia en seco como carboximetilcelulosa (todos ellos añadidos en cantidades determinadas en función de las características del papel a fabricar y que no se mencionan por no ser relevantes con las propiedades a alcanzar con los marcadores de seguridad), confirman la pulpa base para la fabricación de papel con una consistencia o concentración en torno al 3% en peso sobre la cantidad de agua utilizada con pH entre 7 y 8.

Asimismo, en un tanque de dilución de 1000 kg se encuentran en dispersión acuosa las referidas nanopartículas, funcionalizadas para tener carácter catiónico y capacidad de formar enlaces covalentes con los átomos de oxígeno de los grupos carboxilo de las fibras de celulosa.

La dosificación de la dispersión acuosa de las referidas nanopartículas hacia la tina de cabecera de máquina provoca en primer lugar una atracción electrostática entre las nanopartículas dispersas de óxido de cerio o los aglomerados de nanopartículas de dióxido de titanio y las fibras aniónicas para después formar el enlace covalente indicado.

Posteriormente se añade a la pulpa de papel la resina de resistencia en húmedo basada en poliamida-epiclorhidrina la cual es también de fuerte carácter catiónico y con posibilidad de formar enlaces covalentes semejantes al indicado y lo realizan con tantas fibras de celulosa queden con esta opción y también consigo misma para formar la red polimérica necesaria para dotar al papel del nivel de resistencia en húmedo que se encuentre especificado.

Toda esta masa de fibras de celulosa y aditivos químicos llegan posteriormente desde la tina de cabecera de máquina a la forma redonda donde se forma la capa de papel que tras los procesos de prensado, secado, encolado y posteriores secados y calandrado conforman la hoja final de papel.

El papel fabricado por estos medios posteriormente se emplea para la impresión de pasaportes.

EJEMPLO 3 – Uso de una mezcla de nanopartículas de óxido de cerio y nanopartículas de dióxido de titanio como marcadores de seguridad aplicados en tinta de impresión serigráfica de banda iridiscente en papel de seguridad para etiquetas de seguridad.

Las características de la mezcla de nanopartículas son:

Las nanopartículas de óxido de cerio, CeO_2 , presentan morfología esférica con 70 nm de diámetro. Dichas nanopartículas se encuentran en estado disperso y vienen caracterizadas por la presencia de un pico Raman a 465 cm^{-1} .

Las nanopartículas de dióxido de titanio, TiO_2 , se encuentran en la forma cristalina anatasa con morfología esférica y un tamaño promedio de 12.5 nm. Dichas nanopartículas se encuentran dispersas sobre microplaquetas de alumina (Al_2O_3) de 6 μm de diámetro y 1 μm de espesor. Vienen caracterizadas por la presencia de un pico Raman a 143 cm^{-1} .

La mezcla de nanopartículas comprende 20% en peso de nanopartículas de óxido de cerio y 80% en peso de nanopartículas de dióxido de titanio sobre micropartículas de alumina. La relación en peso de las nanopartículas de dióxido de titanio y las partículas de alumina es 1:9. Un procedimiento de nanodispersión en seco es adecuado para obtener las características de la mezcla.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de impresión de serigráfica fabricada por Stork, una pantalla serigráfica fabricada por Stork, papel de composición fibrosa basada en celulosa natural fabricado en una máquina de papel de forma redonda en la FNMT, tinta iridiscente, antiespumante y reticulante fabricados por Sicpa y una mezcla de nanopartículas de óxido de cerio y nanopartículas de dióxido de titanio como se ha descrito previamente.

A continuación se detallan las principales características de las instalaciones y materiales indicados:

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

Temperatura de túnel de secado: 145°C

Velocidad de máquina: 70 m/min

Velocidad de aspiración: 2500 rpm

Velocidad de soplado: 2400 rpm

Humedad residual del papel tras secado: 6,5%

Condiciones de la pantalla serigráfica

Referencia: RSI900



Desarrollo: 25 2/8 "

Malla: 105

Área abierta: 15 %

Espesor: 105 micras

Ancho: 910 mm

Condiciones de la tinta iridiscente y aditivos:

Denominación comercial de la tinta: Tinta serigráfica 5WR1241

Denominación comercial del antiespumante: Aditivo 880775

Denominación comercial del reticulante: Aditivo 370010

Viscosidad de la tinta tras adición del reticulante: 20 s CP4

Viscosidad de la tinta para impresión: 18 s CP4

Condiciones principales del papel:

Composición fibrosa: 100% celulosa de algodón

Gramaje: 90 g/m²

Gramaje tras el proceso de barnizado: 96 g/m²

Espesor: 115 micras

Lisura Bendtsen en cara fieltro: < 700 ml/min

Lisura Bendtsen en cara tela: < 800 ml/min

Porosidad Bendtsen: < 20 ml/min

Porosidad Bendtsen tras arrugado: <140 ml/min

Grado Cobb: 40 – 70 g/cm²

Cenizas: < 3%

Opacidad: 84%

Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina de impresión para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, colocada la pantalla serigráfica, colocada la bobina de papel en el eje desbobinador y distribuida la banda de papel en el circuito de la máquina se realiza la mezcla de la tinta con el reticulante en una proporción del 1,5% en peso del segundo sobre el primero, en condiciones de agitación suave en el propio bidón de 20 kg de la tinta. A esta mezcla se añaden 100 ml de la mezcla de nanopartículas y antiespumante en la medida que resulte necesaria en caso de aparición de espumas. Una vez asegurada la perfecta dispersión de los componentes se bombea el contenido del bidón al tintero de la máquina de impresión. Se acciona el posicionamiento del papel sobre la pantalla serigráfica de impresión comenzando la impresión de la tinta a través de los agujeros de la pantalla según el diseño gráfico establecido en la misma en una de las caras,

controlando la humedad final del papel, viscosidad de la tinta y las condiciones de máquina en todo el proceso de impresión.

EJEMPLO 4 – Uso de una mezcla de nanopartículas de óxido de cerio y nanopartículas de niobato de sodio potasio como marcadores de seguridad aplicados en la superficie del papel de seguridad con destino a la impresión de pasaportes.

Las características de la suspensión de nanopartículas son:

Las nanopartículas de óxido de cerio, CeO_2 , presentan morfología esférica con 70 nm de diámetro. Dichas nanopartículas se encuentran dispersas y vienen caracterizadas por un pico Raman a 465 cm^{-1} .

Las nanopartículas de niobato de sodio potasio, $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$, con morfología tipo plaqueta tienen un tamaño promedio de 80 nm. Dichas nanopartículas forman aglomerados irregulares de 300 nm de diámetro promedio y vienen caracterizadas por un pico Raman principal a 630 cm^{-1} .

La suspensión acuosa de nanopartículas posee un contenido en sólidos del 25% en peso, en el que 5% en peso son nanopartículas de óxido de cerio y el 20% en peso son aglomerados de nanopartículas de niobato de sodio potasio.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de papel de forma redonda y una dispersión acuosa de fibras celulósicas convenientemente blanqueadas y refinadas en procesos productivos previos que junto a distintos productos químicos como antiespumantes, agentes retentivos de cargas, agentes fijadores de color, cargas minerales como bióxido de titanio o silicato de alúmina, colorantes pigmentarios, reguladores iónicos y de pH y resinas de resistencia en seco como carboximetilcelulosa (todos ellos añadidos en cantidades determinadas en función de las características del papel a fabricar y que no se mencionan por no ser relevantes con las propiedades a alcanzar con los marcadores de seguridad), confirman la pulpa base para la fabricación de papel con una consistencia o concentración en torno al 3% en peso sobre la cantidad de agua utilizada con pH entre 7 y 8.

Posteriormente se añade a la pulpa de papel la resina de resistencia en húmedo basada en poliamida-epiclorhidrina la cual es también de fuerte carácter catiónico y con posibilidad de formar enlaces covalentes semejantes al indicado y lo realizan con tantas fibras de celulosa queden con esta opción y también consigo misma para formar la red polimérica necesaria para dotar al papel del nivel de resistencia en húmedo que se encuentre especificado.

Toda esta masa de fibras de celulosa y aditivos químicos llegan posteriormente desde la tinta de cabecera de máquina a la forma redonda donde se forma la capa de papel que tras los procesos de prensado y secado.

Tras el secado el papel pasará a la zona de encolado donde se sumergirá en una bandeja que contendrá una dilución de agentes de encolado basados en alcohol de polivinilo (referencia Airvol 103 fabricado por Air Products & Chemical) en donde se habrá añadido 100 ml por cada 100 litros de encolante de dispersión acuosa de las referidas nanopartículas, convenientemente funcionalizadas para tener capacidad de formar enlaces covalentes con los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo del agente encolante.

Posteriormente el papel es secado y calandrado hasta obtener una humedad absoluta del papel del 5%.

El papel fabricado por estos medios posteriormente se emplea para la impresión de pasaportes.

EJEMPLO 5 – Uso de nanopartículas dispersas de óxido de cerio y dióxido de titanio como marcadores de seguridad aplicados en la capa estucada de papel con destino a impresión de etiquetas de seguridad autoadhesivas.

Las características de la mezcla de nanopartículas son:

Las nanopartículas de óxido de cerio, CeO_2 , presentan morfología esférica con 20 nm de diámetro. Dichas nanopartículas se encuentran dispersas y sujetas sobre micropartículas de caolín estratificado, donde dichas micropartículas tienen un diámetro de 1-2 μm y un espesor de 200-400 nm. Las nanopartículas vienen caracterizadas por un pico Raman a 464 cm^{-1} .

Las nanopartículas de dióxido de titanio, TiO_2 , se encuentran en la forma cristalina anatasa con morfología esférica y un tamaño promedio de 12.5 nm. Dichas nanopartículas se encuentran en estado disperso y están sujetas sobre micropartículas de tipo caolín estratificado, donde dichas micropartículas tienen un diámetro de 1-2 μm y un espesor de 200-400 nm. Las nanopartículas vienen caracterizadas por la presencia de un pico Raman principal a 143 cm^{-1} .

La mezcla de nanopartículas comprende 3% en peso de nanopartículas de óxido de cerio y 3% en peso de nanopartículas de dióxido de titanio y 94% en peso de micropartículas de caolín. Un procedimiento de nanodispersión en seco es adecuado para obtener las características de la mezcla de nanopartículas. La mezcla se incorpora a un medio acuoso para obtener una suspensión de nanopartículas dispersas sobre micropartículas de caolín con un contenido en sólidos del 40% en peso.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de estucado de labio soplador que se alimenta de una salsa de estucado preparada previamente con arreglo a la siguiente fórmula especialmente indicada para un uso del papel estucado en impresión por técnicas de offset para etiquetas autoadhesivas de seguridad.

Cargas minerales: 80% de carbonato cálcico (Ref Albacar HO Slurry fabricado por Specialty Minerals) y 20% de caolín (referencia Supragloss 95 fabricado por Imerys) para obtener 50 partes de la salsa.

Ligante sintético: 10 partes de látex de estireno butadieno (referencia Styronal D-517 fabricado por BASF)

Coligante sintético: 2 partes (referencia Acronal 700 L fabricado por BASF)

Espesante: 1 parte de carboximetilcelulosa

Insolubilizante: 1 parte (referencia Basocoll OV fabricado por BASF)

Aditivos: Hidróxido sódico 1 parte

Dispersión acuosa de nanopartículas dispersas de óxido de cerio y dióxido de titanio: 1 parte

Agua: El resto hasta las 100 partes.

El papel autoadhesivo que se usa para ser estucado tiene las siguientes características:

Gramaje total: 200 g/m²

Gramaje soporte siliconado: 82 g/m²

Gramaje adhesivo: 20 g/m²

Composición fibrosa del frontal: 100% celulosa procedente de pasta mecánica

Condiciones de la máquina de estucado:

Temperatura de túnel de secado: 145 °C

Velocidad de máquina: 150 m/min

Humedad residual del papel tras secado: 6,5%

Características del papel estucado:

Gramaje total: 220 g/m²

Gramaje capa estuco: 20 g/m²

Lisura Bekk en cara estucada: 200 seg

Cenizas: 20%

Opacidad: 84%

Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina de estucar para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, colocada la bobina de papel en el eje desbobinador y

distribuida la banda de papel en el circuito de la máquina se realiza la dosificación de la salsa de estuco a la bandeja del labio soplante y se comienza el proceso de estucado según las condiciones de máquina establecidas hasta acabar la bobina. Tras el proceso de estucado, la bobina de papel se calandra hasta alcanzar la lisura establecida y se corta al formato necesario para el posterior proceso de impresión en pliego o en bobina de las etiquetas de seguridad.

EJEMPLO 6 – Uso de una mezcla de nanopartículas de óxido de cobalto como marcadores de seguridad aplicados en la masa de fibrillas de seguridad con destino a su inclusión en la masa de papel de seguridad

Las características de la mezcla de las nanopartículas de óxido de cobalto son:

Las nanopartículas de óxido de cobalto, Co_3O_4 , tienen morfología esférica con 25 nm de diámetro. Dichas nanopartículas se encuentran formando aglomerados, donde dichos aglomerados tienen un diámetro de 400 nm. Los aglomerados de las nanopartículas de óxido de cobalto vienen caracterizados por la presencia de un pico Raman a 662 cm^{-1} .

Otras nanopartículas de óxido de cobalto se encuentran dispersas y sujetas sobre las micropartículas de alúmina descritas en el ejemplo 3. La relación en peso entre las nanopartículas de óxido de cobalto y las micropartículas de alúmina es 1:99. Las nanopartículas dispersas de óxido de cobalto vienen caracterizadas por la presencia de un pico Raman a 695 cm^{-1} .

La mezcla de nanopartículas comprende 10% en peso de aglomerados de nanopartículas de óxido de cobalto y un 90% en peso de nanopartículas dispersas de óxido de cobalto. La mezcla se incorpora en un medio acuoso para obtener una suspensión de nanopartículas de óxido de cobalto en forma de aglomerados y de nanopartículas dispersas de óxido de cobalto sobre micropartículas de alúmina con un contenido total en sólidos del 40% en peso.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de extrusión de materiales plásticos compuesta por una tolva de dosificación de sección circular donde se dosificarán la granza de material polimérico, un dosificador de pistón donde se dosificarán las nanopartículas de óxido de cobalto, una extrusora monohusillo con mezcladora tipo Maddock y con cabezal hilador, un sistema de refrigeración de aire, un sistema de templado o tensionado de las fibras y una cortadora. A continuación se indican los principales parámetros de proceso en el empleo y de configuración de esta máquina

Configuración del husillo de la extrusora:

Diámetro del husillo: 5 cm

Longitud del husillo en la zona de alimentación: 50 cm

Longitud del husillo en la zona de compresión: 30 cm

Longitud del husillo en la zona de dosificación: 20 cm

Ángulo de las paletas: 17,65 °

Paso de rosca: 5 cm

Claro entre cilindro y husillo: 0,5 cm

Profundidad de canal de dosificación: 0,25 cm

Profundidad de canal de alimentación: 0,75 cm

Diámetro exterior del cilindro: 7,01 cm

Diámetro interior del cilindro: 5,01 cm

Longitud del mezclador: 10 cm

Número de agujeros del cabezal de hilado: 50

Diámetro de los agujeros: 0,15 mm

Parámetros de proceso de la extrusora:

Rango de temperaturas a lo largo del cilindro: 120 – 185 °

Caudal de fibras a la salida del cabezal hilador: 10 l/h

Velocidad de salida: 3,14 m/s (7,5 kg de fibra/hora)

Características del material polimérico:

Composición: polipropileno fabricado por LyonDellBasell (ref.: HM560R)

Densidad de la granza: 0,91 g/cm³

Temperatura de fusión: 145 °C

Índice de fluidez: 25 g/10 min (230°C/2.16 kg)

Características de las fibrillas de seguridad:

Espesor: 0,02 mm

Longitud: 3 mm

Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina extrusora en la configuración y parámetros de proceso indicados, estucar para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, se alimenta la tolva calefactada de la granza de polipropileno. Los marcadores con las nanopartículas de óxido de cobalto se introducen mediante el empleo de un dosificador de pistón vertical colocado entre la zona de alimentación y la zona de compresión de la extrusora. El material se va mezclando y presurizando a medida que avanza por el husillo, comenzando con presión atmosférica en la tolva y aumentando hasta la salida por la boquilla. Los componentes antes de alcanzar el mezclador pasan a través de una malla o filtro. Tras atravesar el mezclador, el material se encuentra sometido a su máxima

presión y pasa a través de un cabezal de hilar provisto de pequeñas perforaciones donde se producirán las fibras.

Una vez obtenidas las fibras, estas deben enfriarse mediante una corriente de aire y son posteriormente recogidas por un rodillo conductor que alimentan a la unidad de tensionado. En esta unidad las fibras alinean su estructura cristalina en dirección del eje del filamento posibilitando un alargamiento de éstas que se produce por la acción de un rodillo que se encuentra al final de la cámara de secado y que gira a una velocidad 4 veces superior a la de la salida del cabezal de hilado.

Posteriormente otro rodillo conduce las fibras hasta la máquina cortadora donde un juego de cuchillas estacionarias procede al corte de las mismas en la longitud especificada.

EJEMPLO 7 – Uso de una mezcla de nanopartículas de hierro como marcadores de seguridad aplicados en tinta de impresión serigráfica de sustratos poliméricos para tarjetas de identificación.

Las características de la dispersión de nanopartículas de óxido de hierro son:

Las nanopartículas de óxido de hierro de estructura magnetita, Fe_3O_4 , tienen morfología esférica con 20 nm de diámetro y se encuentran formando aglomerados, donde dichos aglomerados tienen un diámetro de 200-400 nm. Los aglomerados de las nanopartículas de óxido de hierro vienen caracterizados por la presencia de picos Raman principales a 300, 532 y 662 cm^{-1} .

Otras nanopartículas de óxido de hierro de estructura hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tienen morfología esférica con 15 nm de diámetro y se encuentran formando aglomerados, donde dichos aglomerados tienen un diámetro de 300 nm. Dichos aglomerados de nanopartículas de óxido de hierro vienen caracterizados por la presencia de picos Raman principales a 225, 293, 412 y 613 cm^{-1} .

La dispersión acuosa de nanopartículas comprende 10% en peso de aglomerados de nanopartículas de óxido de hierro magnetita y 10% en peso de aglomerados de nanopartículas de óxido de hierro hematita.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de impresión de serigráfica fabricada conjuntamente por Stork y Thieme con secado ultravioleta, una pantalla serigráfica Rotaplate fabricada por Stork, sustrato polimérico basado en poliéster, tinta serigráfica fabricada por Sicpa y una dispersión de las nanopartículas de óxido de hierro en solución líquida.

A continuación se detallan las principales características de las instalaciones y materiales indicados:

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

Velocidad de máquina: 4000 pliegos/hora

Condiciones de secado: 60%

Condiciones de la pantalla serigráfica Rotaplate 125W

Malla: 125 hpi

Espesor: 120 micras

Área abierta: 43 %

Diámetro: 140 micras

Condiciones de la tinta iridiscente y aditivos:

Denominación comercial de la tinta: Tinta serigráfica 3Z1Q09

Viscosidad de la tinta para impresión: 120 s CP4

Condiciones principales del sustrato polimérico:

Composición: poliéster fabricado por PPG Industries (Ref.: Teslin SP 1000)

Espesor: 200 micras

Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina de impresión para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, colocada la pantalla serigráfica, y posicionados los sustratos de poliéster, se bombea en el tintero una mezcla de tinta serigráfica a la que previamente se han añadido 100 ml de la dispersión acuosa de nanopartículas de óxido de hierro. Posteriormente se comienza la impresión de la tinta a través de los agujeros de la pantalla según el diseño gráfico establecido en la misma en una de las caras, controlando la viscosidad de la tinta y las condiciones de máquina en todo el proceso de impresión.

EJEMPLO 8 – Uso de nanopartículas dispersas de óxido de cerio y dióxido de titanio como marcadores de seguridad aplicados en la capa estucada de papel con destino a impresión de sellos de correo postal.

Las características de la mezcla de nanopartículas se describen en el ejemplo 5.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de estucado filmpress que se alimenta de una salsa de estucado preparada previamente con arreglo a la siguiente fórmula de forma que el tipo y características del estuco obtenido es especialmente indicado para un uso del papel estucado en impresión por técnicas de huecogrado para sellos de correo postal.

Cargas minerales: 50 partes de caolín (referencia Supragloss 95 fabricado por Imerys).

Ligante sintético: 12 partes de látex de estireno butadieno (referencia L-8000 fabricado por EOC Polymers)

Coligante sintético: 2 partes (referencia Acronal 700 L fabricado por BASF)

Espesante: 1 parte de carboximetilcelulosa

Insolubilizante: 1 parte (referencia Basocoll OV fabricado por BASF)

Aditivos: Hidróxido sódico 1 parte

Dispersión acuosa de nanopartículas XX: 1 parte

Agua: El resto hasta las 100 partes.

El papel soporte que se usa para ser estucado tiene las siguientes características:

Gramaje total: 90 g/m²

Espesor: 120 micras

Composición fibrosa: 100% celulosa procedente de pasta mecánica

Condiciones de la máquina de estucado:

Temperatura de túnel de secado: 150 °C

Velocidad de máquina: 170 m/min

Humedad residual del papel tras secado: 5,5%

Características del papel estucado:

Gramaje total: 110 g/m²

Gramaje capa estuco: 20 g/m²

Lisura Bekk en cara estucada: 1800 seg

Cenizas: 15%

Opacidad: 80%

Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina de estucar para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, colocada la bobina de papel en el eje desbobinador y distribuida la banda de papel en el circuito de la máquina se realiza la dosificación de la salsa de estuco a la bandeja del alimentación de los cilindros en contacto con el papel y se comienza el proceso de estucado según las condiciones de máquina establecidas hasta acabar la bobina.

Tras el proceso de estucado, la bobina de papel se calandra hasta alcanzar la lisura establecida y se corta al formato necesario para el posterior proceso de impresión en pliego o en bobina de los sellos de correo postal.

EJEMPLO 9 – Uso de una mezcla de nanopartículas dispersas de óxido de cerio, nanopartículas dispersas de dióxido de titanio y nanopartículas de molibdato de bismuto como marcadores de seguridad aplicados en la capa engomada de papel con destino a impresión de precintos fiscales o etiquetas de seguridad engomados.

Las características de la suspensión de nanopartículas son:

Las nanopartículas de óxido de cerio, CeO_2 , tienen morfología esférica con 20 nm de diámetro. Dichas nanopartículas se encuentran dispersas y sujetas sobre micropartículas de caolín estratificado, donde dichas micropartículas tienen un diámetro de 1-2 μm y un espesor de 200-400 nm. Las nanopartículas de óxido de cerio vienen caracterizadas por la presencia de un pico Raman a 464 cm^{-1} .

Las nanopartículas de dióxido de titanio, TiO_2 , se encuentran en forma cristalina anatasa con una morfología esférica y un tamaño promedio de 12.5 nm. Dichas nanopartículas se encuentran dispersas y sujetas sobre micropartículas de caolín estratificado, donde dichas micropartículas tienen un diámetro de 1-2 μm y un espesor de 200-400 nm. Las nanopartículas de dióxido de titanio vienen caracterizadas por la presencia de un pico Raman a 1434 cm^{-1} .

Las nanopartículas de molibdato de bismuto tienen una morfología esférica con 20 nm de diámetro y se encuentran formando aglomerados de 200 nm. Vienen caracterizados por la presencia de picos Raman a 712 y 846 cm^{-1} .

La mezcla de nanopartículas comprende 5% en peso de nanopartículas de dióxido de cerio, 5% en peso de nanopartículas de molibdato de bismuto, 2% en peso de nanopartículas de dióxido de titanio y 88% en peso de micropartículas de caolín. Un procedimiento de nanodispersión en seco es adecuado para obtener las características de la mezcla de nanopartículas. La mezcla se incorpora a un medio acuoso para obtener una suspensión de nanopartículas dispersas sobre las micropartículas con un contenido en sólidos del 35% en peso.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de estucado filmpress que se alimenta de una salsa de goma rehumectable acondicionada previamente y que es especialmente indicada para el uso del papel engomado para impresión por técnicas de Offset para precintos fiscales o etiquetas de seguridad engomadas.

La salsa de goma rehumectable empleada está basada en acetato de polivinilo, empleándose la referencia A-4524 fabricada por Henkel Adhesives & Technologies. Por cada tanque de 1000 kg de salsa de goma se añade 1 litro de dispersión acuosa de las referidas nanopartículas y 1400 gramos de colorante alimentario de color verde de referencia Verde Carta DAM Líquido fabricado por Clariant previamente preparado mediante la mezcla de 1 parte del colorante señalado con 3 partes de agua.

El papel soporte que se usa para ser engomado tiene las siguientes características:

Gramaje total: 95 g/m^2

Espesor: 98 micras

Composición fibrosa: 100% celulosa procedente de pasta mecánica

Condiciones de la máquina de estucado:

Temperatura de túnel de secado: 130 °C

Velocidad de máquina: 140 m/min

Humedad residual del papel tras secado: 5,5%

Características del papel engomado:

Gramaje total: 105 g/m²

Gramaje capa estuco: 10 g/m²

Adherencia goma rehumectable: 25 gF/mm

Cenizas: 10%

Opacidad: 80%

Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina de estucar empleada para aplicar la goma rehumectable para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, colocada la bobina de papel en el eje desbobinador y distribuida la banda de papel en el circuito de la máquina se realiza la dosificación de la salsa de goma a la bandeja del alimentación de los cilindros en contacto con el papel y se comienza el proceso de engomado según las condiciones de máquina establecidas hasta acabar la bobina.

Tras el proceso de engomado, la bobina de papel se corta al formato necesario para el posterior proceso de impresión en pliego o en bobina de los precintos fiscales o etiquetas de seguridad engomadas.

EJEMPLO 10 – Uso de una mezcla de nanopartículas de mullita, nanopartículas de óxido de cerio, nanopartículas de dióxido de titanio y nanopartículas de molibdato de bismuto como marcadores de seguridad aplicados superficialmente en cintas celulósicas para su inserción dentro de la masa de papel de seguridad con destino a imprimir billetes de curso legal.

Las características de la suspensión de nanopartículas son:

Las nanopartículas de mullita tienen una forma acicular de 50 nm de diámetro y 300 nm de longitud. Dichas nanopartículas se encuentran en estado disperso y vienen caracterizadas por la presencia de un pico Raman a 970 cm⁻¹

Las nanopartículas de óxido de cerio, CeO₂, tienen morfología esférica con 20 nm de diámetro. Dichas nanopartículas se encuentran dispersas y sujetas sobre micropartículas de caolín estratificado, donde dichas micropartículas tienen un

diámetro de 1-2 μm y un espesor de 200-400 nm. Las nanopartículas de óxido de cerio vienen caracterizadas por la presencia de un pico Raman a 464 cm^{-1} .

Las nanopartículas de dióxido de titanio, TiO_2 , se encuentran en forma cristalina anatasa con morfología esférica y un tamaño promedio de 12.5 nm. Dichas nanopartículas se encuentran dispersas y sujetas sobre micropartículas de caolín estratificado, donde dichas micropartículas tienen un diámetro de 1-2 μm y un espesor de 200-400 nm. Las nanopartículas de dióxido de titanio vienen caracterizadas por la presencia de un pico Raman a 143 cm^{-1} .

Las nanopartículas de molibdato de bismuto tienen morfología esférica con 20 nm de diámetro y se encuentran formando aglomerados de 200 nm, caracterizados por la presencia de dos picos Raman a 712 y 846 cm^{-1} .

La mezcla de nanopartículas comprende 3% en peso de nanopartículas de mullita, 4% en peso de nanopartículas de óxido de cerio, 4% en peso de nanopartículas de molibdato de bismuto y 2% en peso de nanopartículas de dióxido de titanio y 87% en peso de micropartículas de caolín. Un procedimiento de nanodispersión en seco es adecuado para obtener las características de la mezcla de nanopartículas. La mezcla se incorpora a un medio acuoso para obtener una suspensión de nanopartículas dispersas sobre las micropartículas con un contenido en sólidos del 25% en peso.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de impresión de huecograbado fabricada por Giave, un cilindro de huecograbado fabricado por Artcyl y grabado por Ziraba, papel de composición fibrosa basada en celulosa natural fabricado por Miquel y Costas, tinta de huecograbado fabricada por Sicpa y una dispersión de las referidas nanopartículas en solución acuosa.

A continuación se detallan las principales características de las instalaciones y materiales indicados:

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

Temperatura de túnel de secado: $45\text{ }^{\circ}\text{C}$

Velocidad de máquina: 80 m/min

Tensión bobina: 150 N

Heliofun (sistema antiestático): 60%

Condiciones del cilindro de huecograbado

Tipo de grabado: químico

Lineatura: 90 lin/cm

Profundidad de alveolo: 34 micras

Tabla: 510 mm

Diámetro: 24" = 194,02 mm

Condiciones de la tinta:

Denominación comercial de la tinta: 67E9011

Viscosidad de la tinta: 32 s CP4

Viscosidad del barniz para aplicación: 32 s CP4

Condiciones principales del papel:

Composición fibrosa: 100% celulosa

Gramaje: 18 g/m²

Espesor: 30 micras

Porosidad Bendtsen: 144 ml/min

Opacidad: 25%

Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina de impresión para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, colocado el cilindro de huecograbado, colocada la bobina de papel en el eje desbobinador y distribuida la banda de papel en el circuito de la máquina se realiza la mezcla de la tinta con 100 ml de la dispersión acuosa de las referidas nanopartículas. Una vez asegurada la perfecta dispersión de los componentes se bombea el contenido del bidón al tintero de la máquina de impresión. Se acciona el posicionamiento del papel sobre el cilindro de impresión comenzando la impresión de la tinta sobre el papel en una de las caras, controlando la humedad final del papel, viscosidad de la tinta y las condiciones de máquina en todo el proceso de impresión. Tras la finalización del proceso se deja la bobina en reposo en un tiempo mínimo de maduración de 24 horas a temperatura ambiente (23°C y 50% HR).

Ejemplo 11. Medida del desplazamiento de las frecuencias en el espectro Raman para un material basado en Co_3O_4 en distintos estados de aglomeración.

Se depositaron nanopartículas de Co_3O_4 dispersas o con diferente estado de aglomeración sobre partículas de Al_2O_3 . En particular, se obtuvieron nanopartículas dispersas (denominadas AlCo1) sobre dichas partículas, así como aglomerados de 100 nanopartículas de Co_3O_4 (AlCo100) empleando el procedimiento descrito en la solicitud WO2010/010220. Como estado de aglomeración adicional, se utilizaron nanopartículas de Co_3O_4 en estado original, es decir, formando aglomerados de varias micras de diámetro que corresponde a un aglomerado constituido por miles de partículas.

La figura 2 muestra los diferentes espectros obtenidos para nanopartículas de Co_3O_4 con diferente estado de aglomeración, depositadas sobre partículas de

Al_2O_3 . Como se observa en esta figura, al reducir el tamaño del aglomerado, la posición del pico Raman se desplaza hacia mayores frecuencias, a la vez que los picos se hacen más estrechos.

Estudiando la variación de la posición del pico Raman principal del Co_3O_4 en función del tamaño del aglomerado, se puede observar que el desplazamiento Raman de dicho pico es menor cuanto mayor es el tamaño del aglomerado (ver figura 3). Por otro lado, la anchura aumenta con el tamaño del aglomerado.

Si se mezclan a partes iguales nanopartículas de este material dispersas con aglomerados de 100 nanopartículas, se observa un espectro diferente a cada uno de los anteriores (ver figura 4).

Se puede definir de esta manera una composición de seguridad basada en una mezcla controlada de, al menos, dos tipos de nanopartículas con distintos estados de aglomeración, que dan lugar a un espectro Raman particular dependiente de los tamaños de los aglomerados.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una combinación que comprende, al menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman, donde cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas se encuentra en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, donde dichos aglomerados tienen un tamaño menor de 2 micras, para preparar o marcar un documento, artículo o elemento de seguridad.
2. Uso según reivindicación 1, donde las nanopartículas se encuentran depositadas sobre micropartículas o sobre un sustrato.
3. Uso según reivindicación 1 ó 2, donde el material que presenta efecto Raman se selecciona entre silicio, Co_3O_4 , Ce_2O_3 , TiO_2 , $\text{X}(\text{WO}_3)_4$ o XNbO_3 , donde X se selecciona entre elementos alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición o lantánidos.
4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde los, al menos, dos tipos de nanopartículas, presentan la misma composición química, misma estructura cristalina, misma forma de nanopartícula y mismo tamaño de nanopartícula, y diferente estado de dispersión o de aglomeración.
5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas se encuentra en estado disperso y otro de los, al menos, dos tipos de nanopartículas, se encuentra formando un aglomerado que comprende entre 2 y 500 nanopartículas.
6. Elemento, artículo o documento de seguridad que comprende una combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Elemento de seguridad según reivindicación 6, donde dicho elemento de seguridad comprende la combinación de, al menos, dos composiciones, donde cada una de dichas composiciones comprende un tipo de nanopartícula según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

8. Elemento de seguridad según reivindicación 6 ó 7, seleccionado entre papel de seguridad, hilos de seguridad, fibrillas de seguridad, tintas de seguridad, marcas de agua, efectos táctiles, tiras celulósicas, planchetes, hologramas, pigmentos o sustancias de seguridad, láminas plásticas y sustratos poliméricos.
9. Elemento de seguridad según reivindicación 8, donde dicho elemento es una tinta de seguridad que forma parte de una imagen o un código.
10. Artículo o documento de seguridad según reivindicación 6, o que comprende un elemento de seguridad tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, seleccionado entre documentos de identificación, billetes de banco, cheques, sellos y papel timbrado, etiquetas y entradas.
11. Método para la incorporación de una combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en un documento o artículo de seguridad, donde dicha incorporación se realiza:
 - (i) durante la fabricación del material utilizado para hacer dicho artículo o documento; o
 - (ii) como parte de un aditivo que se añade a dicho artículo o documento; o
 - (iii) sobre la superficie de dicho artículo o documento,donde la combinación de los, al menos, dos tipos de nanopartículas forma parte de una única composición que se incorpora al artículo o documento de seguridad según cualquiera de los métodos i)-iii), o
donde cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas forma parte de una composición independiente, siendo la combinación de composiciones resultante la que se incorpora al artículo o documento de seguridad según cualquiera de los métodos i)-iii).
12. Método para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad como se define en cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, que comprende:

- irradiar el documento, artículo o elemento de seguridad con radiación láser monocromática; y
- medir el espectro Raman de dicho documento, artículo o elemento de seguridad para determinar la presencia de una combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

13. Método según cualquiera de las reivindicación 12, que comprende:

- irradiar el documento, artículo o elemento de seguridad con radiación láser monocromática;
- medir su espectro Raman; y
- comparar el espectro Raman obtenido en b) con un espectro Raman de referencia que corresponde a un documento, artículo o elemento de seguridad que incluye una combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman, donde cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas se encuentra en estado disperso, o presenta un estado de aglomeración diferente y pre-determinado.

14. Sistema para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad según se define en cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, que comprende:

- un posicionador donde se coloca el documento, artículo o elemento de seguridad;
- un conjunto de lentes que permite focalizar la luz proveniente de un haz de luz láser incidente sobre la parte del documento, artículo o elemento que se quiere irradiar;
- un detector multicanal de espectros Raman;
- un filtro para bloquear la radiación láser que llega al detector multicanal.

15. Sistema según reivindicación 14, que además comprende un dispositivo capaz de comparar el espectro Raman obtenido según el método definido en las reivindicaciones 12 a 13 con un espectro Raman de referencia y verificar si el documento, artículo o elemento de seguridad comprende la

combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas según se define en reivindicaciones 1 a 5.

REIVINDICACIONES MODIFICADAS ART. 34

1. Uso de una combinación que comprende, al menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman, donde cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas se encuentra en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, donde dichos aglomerados tienen un tamaño menor de 2 micras, para preparar o marcar un documento, artículo o elemento de seguridad,

caracterizado porque:

- los al menos dos tipos de nanopartículas difieren entre sí en su composición química, en su estructura cristalina, en su forma, en su tamaño y/o en su estado de dispersión o aglomeración; y
- cuando difieren en su estado de dispersión o aglomeración, uno de los tipos de nanopartículas se encuentra en estado disperso y el otro está formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, o ambos están formado aglomerados que contienen distinto número de nanopartículas, donde dicho número de nanopartículas se encuentra comprendido entre 2 y 500 nanopartículas.

2. Uso según reivindicación 1, donde las nanopartículas se encuentran depositadas sobre micropartículas o sobre un sustrato.

3. Uso según reivindicación 1 ó 2, donde el material que presenta efecto Raman se selecciona entre silicio, Co_3O_4 , Ce_2O_3 , TiO_2 , $\text{X}(\text{WO}_3)_4$ o XNbO_3 , donde X se selecciona entre elementos alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición o lantánidos.

4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde los, al menos, dos tipos de nanopartículas, presentan la misma composición química, misma estructura cristalina, misma forma de nanopartícula y mismo tamaño de nanopartícula, y diferente estado de dispersión o de aglomeración.

5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas se encuentra en estado disperso y otro de los, al menos, dos tipos de nanopartículas, se encuentra formando un aglomerado que comprende entre 2 y 500 nanopartículas.

6. Elemento, artículo o documento de seguridad que comprende una combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman, donde cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas se encuentra en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, donde dichos aglomerados tienen un tamaño menor de 2 micras, y donde:

- los al menos dos tipos de nanopartículas difieren entre sí en su composición química, en su estructura cristalina, en su forma, en su tamaño y/o en su estado de dispersión o aglomeración; y
- cuando difieren en su estado de dispersión o aglomeración, uno de los tipos de nanopartículas se encuentra en estado disperso y el otro está formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, o ambos están formado aglomerados que contienen distinto número de nanopartículas, donde dicho número de nanopartículas se encuentra comprendido entre 2 y 500 nanopartículas.

7. Elemento de seguridad según reivindicación 6, donde dicho elemento de seguridad comprende la combinación de, al menos, dos composiciones, donde cada una de dichas composiciones comprende un tipo de nanopartícula según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

8. Elemento de seguridad según reivindicación 6 ó 7, seleccionado entre papel de seguridad, hilos de seguridad, fibrillas de seguridad, tintas de seguridad, marcas de agua, efectos táctiles, tiras celulósicas, planchetes, hologramas, pigmentos o sustancias de seguridad, láminas plásticas y sustratos poliméricos.

9. Elemento de seguridad según reivindicación 8, donde dicho elemento es una tinta de seguridad que forma parte de una imagen o un código.

10. Artículo o documento de seguridad según reivindicación 6, o que comprende un elemento de seguridad tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, seleccionado entre documentos de identificación, billetes de banco, cheques, sellos y papel timbrado, etiquetas y entradas.

11. Método para la incorporación de una combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman, donde cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas se encuentra en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, donde dichos aglomerados tienen un tamaño menor de 2 micras, y donde:

- los al menos dos tipos de nanopartículas difieren entre sí en su composición química, en su estructura cristalina, en su forma, en su tamaño y/o en su estado de dispersión o aglomeración; y
- cuando difieren en su estado de dispersión o aglomeración, uno de los tipos de nanopartículas se encuentra en estado disperso y el otro está formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, o ambos están formado aglomerados que contienen distinto número de nanopartículas, donde dicho número de nanopartículas se encuentra comprendido entre 2 y 500 nanopartículas;

en un documento o artículo de seguridad, donde dicha incorporación se realiza:

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

donde la combinación de los, al menos, dos tipos de nanopartículas forma parte de una única composición que se incorpora al artículo o documento de seguridad según cualquiera de los métodos i)-iii), o

donde cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas forma parte de una composición independiente, siendo la combinación de composiciones resultante la que se incorpora al artículo o documento de seguridad según cualquiera de los métodos i)-iii).

12. Método para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad como se define en cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, que comprende:

- irradiar el documento, artículo o elemento de seguridad con radiación láser monocromática; y
- medir el espectro Raman de dicho documento, artículo o elemento de seguridad para determinar la presencia de una combinación de, al

menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

13. Método según cualquiera de las reivindicación 12, que comprende:
 - irradiar el documento, artículo o elemento de seguridad con radiación láser monocromática;
 - medir su espectro Raman; y
 - comparar el espectro Raman obtenido en b) con un espectro Raman de referencia que corresponde a un documento, artículo o elemento de seguridad que incluye una combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman, donde cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas se encuentra en estado disperso, o presenta un estado de aglomeración diferente y pre-determinado.
14. Sistema para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad según se define en cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, que comprende:
 - un posicionador donde se coloca el documento, artículo o elemento de seguridad;
 - un conjunto de lentes que permite focalizar la luz proveniente de un haz de luz láser incidente sobre la parte del documento, artículo o elemento que se quiere irradiar;
 - un detector multicanal de espectros Raman;
 - un filtro para bloquear la radiación láser que llega al detector multicanal.
15. Sistema según reivindicación 14, que además comprende un dispositivo capaz de comparar el espectro Raman obtenido según el método definido en las reivindicaciones 12 a 13 con un espectro Raman de referencia y verificar si el documento, artículo o elemento de seguridad comprende la combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas según se define en reivindicaciones 1 a 5.

RESUMEN

La presente invención se relaciona con el uso de marcadores de seguridad no desactivables que comprenden la combinación de al menos dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman, donde dicha nanopartículas se encuentran en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas. La invención también se refiere a documentos, artículos o elementos de seguridad que incorporan estos marcadores, así como a un método y a un sistema de detección de los mismos.

FIGURAS

Figura 1

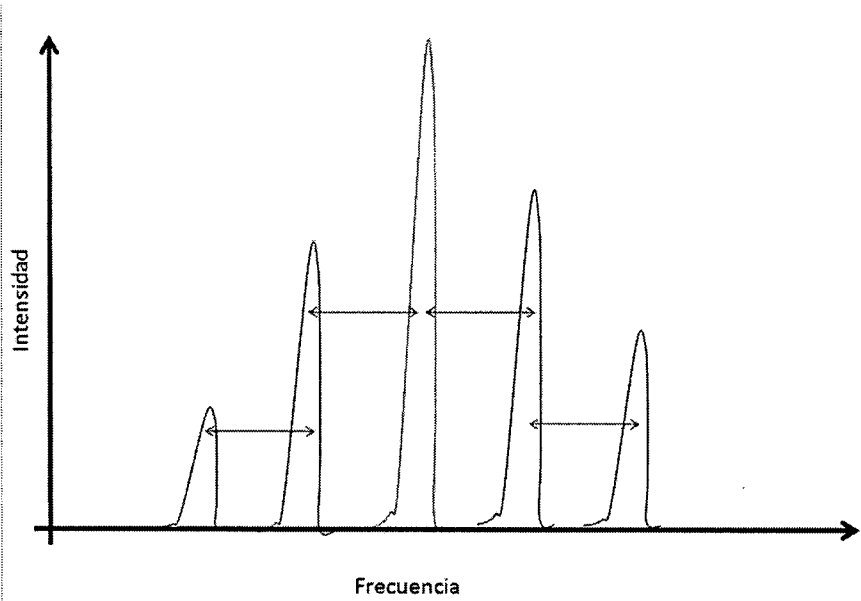


Figura 2

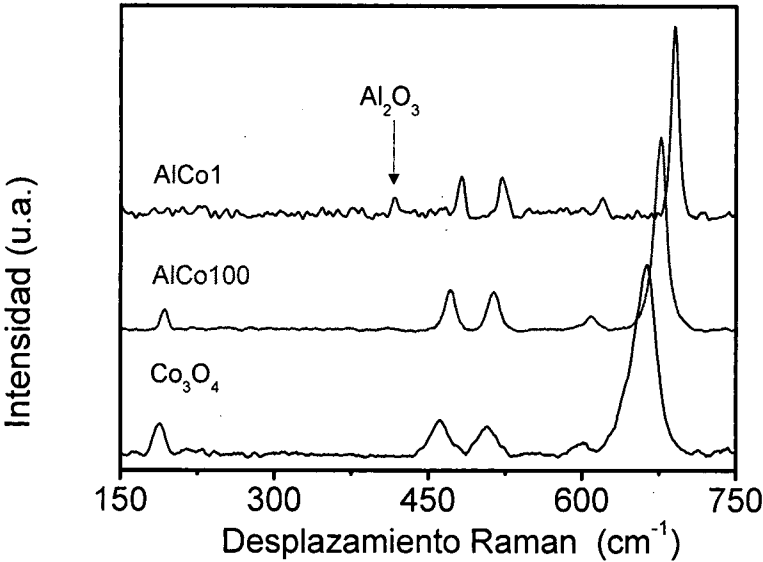


Figura 3

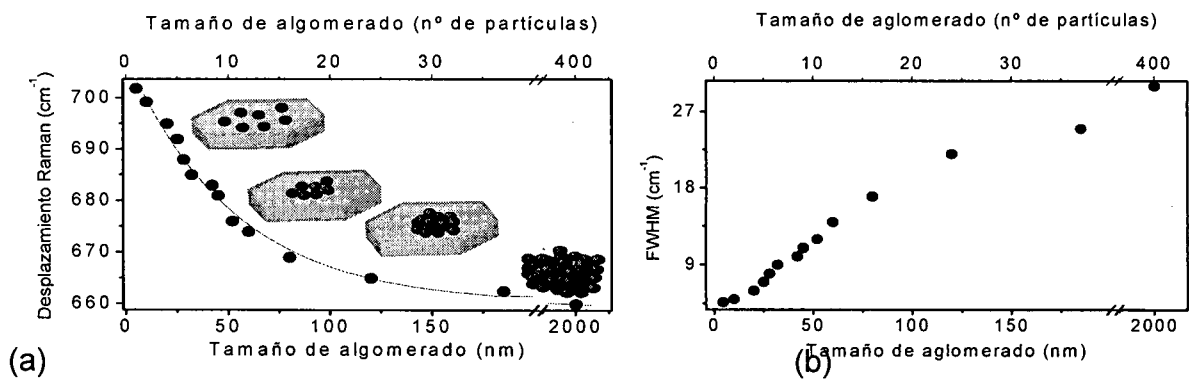
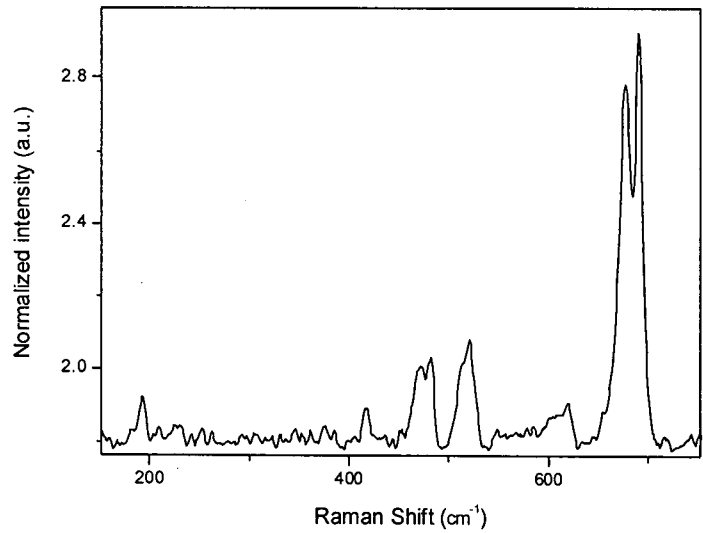
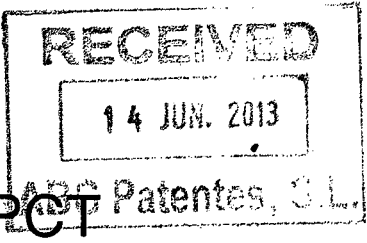


Figura 4



PATENT COOPERATION TREATY



From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:

ABG Patentes, S.L.
Avenida de Burgos 16D
Edificio Euromor
28036 Madrid
ESPAGNE

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(PCT Rule 71.1)

		Date of mailing (day/month/year)	11.06.2013
Applicant's or agent's file reference P7078PC00		IMPORTANT NOTIFICATION	
International application No. PCT/EP2012/060329	International filing date (day/month/year) 01.06.2012	Priority date (day/month/year) 02.06.2011	
Applicant FABRICA NACIONAL DE MONEDA Y TIMBRE - REAL CASA DE			

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary report on patentability and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.
4. **REMINDER**

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary report on patentability. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The applicant's attention is drawn to Article 33(5), which provides that the criteria of novelty, inventive step and industrial applicability described in Article 33(2) to (4) merely serve the purposes of international preliminary examination and that "any Contracting State may apply additional or different criteria for the purposes of deciding whether, in that State, the claimed inventions is patentable or not" (see also Article 27(5)). Such additional criteria may relate, for example, to exemptions from patentability, requirements for enabling disclosure, clarity and support for the claims.

Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: +49 89 2399 - 4465	Authorized Officer Novelli, Cristina Tel. +49 89 2399-8641 
--	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P7078PC00		FOR FURTHER ACTION		See Form PCT/PEA/416
International application No. PCT/EP2012/060329		International filing date (day/month/year) 01.06.2012		Priority date (day/month/year) 02.06.2011
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. B42D15/00				
Applicant FABRICA NACIONAL DE MONEDA Y TIMBRE - REAL CASA DE				
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ (sent to the applicant and to the International Bureau) a total of <u>12</u> sheets, as follows: ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority, unless those sheets were superseded or cancelled, and any accompanying letters (see Rules 46.5, 66.8, 70.16, 91.2, and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets containing rectifications, where the decision was made by this Authority not to take them into account because they were not authorized by or notified to this Authority at the time when this Authority began to draw up this report, and any accompanying letters (Rules 66.4bis, 70.2(e), 70.16 and 91.2). ☐ superseded sheets and any accompanying letters, where this Authority either considers that the superseding sheets contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, or the superseding sheets were not accompanied by a letter indicating the basis for the amendments in the application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box (see Rule 70.16(b)). b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see paragraph 3bis of Annex C of the Administrative Instructions).				
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application				
Date of submission of the demand		Date of completion of this report		
05.03.2013		11.06.2013		
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: +49 89 2399 - 4465		Authorized officer Callan, Feargel Telephone No. +49 89 2399-6071		

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.
PCT/EP2012/060329

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on
 - ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a) and (b))
2. With regard to the **elements*** of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report):*

Description, Pages

1-46 filed with the demand for preliminary international examination

Claims, Numbers

1-15 filed with the demand for preliminary international examination

Drawings, Sheets

1/2, 2/2 filed with the demand for preliminary international examination

- ☐ a sequence listing - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
 - ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
 - ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):
 4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since either they are considered to go beyond the disclosure as filed, or they were not accompanied by a letter indicating the basis for the amendments in the application as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rules 70.2(c) and (c-bis)):
 - ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
 5. ☐ This report has been established:
 - ☐ taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rules 66.1(d-bis) and 70.2(e)).
 - ☐ without taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91(Rules 66.4bis and 70.2(e)).

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2012/060329

6. ☐ Supplementary international search report(s) from Authority(ies) has/have been received and taken into account in establishing this report (Rule 45bis.8(b) and (c)).

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-15</u>
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	<u>1-15</u>
	No: Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-15</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2012/060329

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

-
- 1 The present amended application appears to meet PCT requirements regarding novelty and inventive step. The reasoning is as follows:
- 1.1 Document D2 is regarded as being the prior art closest to the subject-matter of claim 1, and discloses:
- Use of a combination comprising at least two types of nano-particles of materials presenting Raman effect wherein each of the at least two types of nano-particles are in a dispersed state or is forming agglomerates ... for preparing or labeling a security document, article or element ...*
- 1.1.1 The subject-matter of claim 1 (and claims 6 and 11) differs from this known use in that the two types of nano-particles differ from each other as stated in the characterising portion of the claim and is therefore new (Article 33(2) PCT).
- 1.1.2 The problem to be solved by the present invention may be regarded as how to obtain Raman markers for a security material indicative of the dispersal state of the two nano-particle sets.
- 1.1.3 The solution to this problem proposed in claim 1 of the present application is considered as involving an inventive step (Article 33(3) PCT) because none of the cited documents disclose the characterising features of claims 1, 6, or 11 as a solution to this problem. It is therefore considered beyond the remit of the skilled person to arrive at these features.
- 1.2 The same reasoning applies, *mutatis mutandis*, to the subject-matter of independent claims 6 and 11 (see also item VIII, below).
- 1.3 Claims 2-5 and 12-15 are dependent on claims 1 and 11 respectively, and, as such, also meet PCT requirements with respect to novelty and inventive step.

Re Item VIII

Certain defects in the international application

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2012/060329

- 1 As outlined in the written opinion, the 'use of' formulation of claim 1 renders the claim a *de facto* process (method) claim (see GL-F-IV, 4.16 in this regard).
 - 1.1 Since independent claims 6 and 11 do not encompass claim 1 in its entirety, but only the nano-particle combination features thereof, then these claims are in fact independent and are not dependent on independent claim 1.
-
- 1.1.1 Consequently, the aforementioned claims lack conciseness and, as such, do not meet the requirements of Article 6 PCT.

Printed: 15/04/2013 3G PATENTES SL

ISOREPLY

16:11:32 05-03-2013 EP2012060329

PARTNERS
 Mari Aras
 M.Sc. Chemistry
 European Patent Attorney
 Spanish Patent & Trademark Agent
 Francisco Bernado
 M.Sc. Chemistry
 European Patent Attorney, E.P.O.
 Vicente González
 M.Sc. Chemistry & Biotechnology
 Spanish Patent & Trademark Agent
 Fernando Prieto
 B.Sc. Electronic Engineering, ICAI
 European Patent Attorney
 Anna Carbonell
 M.Sc. Chemistry
 European Patent Attorney
 Agustín Alconada
 Ph.D. Chemistry, Molecular Biology
 European Patent Attorney

ASSOCIATES
 Almudena Fernández
 Ph.D. Chemistry
 European Patent Attorney
 Pablo Carvo
 Ph.D. Mechanical Engineering
 European Patent Attorney
 Christina Wilmann
 Attorney-at-Law
 Spanish Patent & Trademark Agent
 Community Trademark & Design Attorney

ADVISERS
 Torrado Utrillas
 Ph.D. Chemistry
 European Patent Attorney
 María Rodríguez
 Ph.D. Chemistry
 Paula Carreira
 Ph.D. Chemistry
 Soledad Peláez
 Ph.D. Chemistry
 Laura Durán
 Ph.D. Chemistry
 Elena López Carabano
 Ph.D. Chemistry
 Irene Yáñez
 Ph.D. Biomedical Sciences
 Gemma Murillo
 Ph.D. Biology
 Lorena Rodríguez
 Ph.D. Biochemistry
 Noelia Sainza
 Ph.D. Molecular Biology
 Inés Sánchez
 Ph.D. Biology (M.Sc. Biochemistry)
 María Coma
 Ph.D. Biochemistry
 Laura de la Vega
 Ph.D. Physics
 European Patent Attorney
 Laura Arriaga
 M.Sc. Mechanical Engineering
 Gaitanar A. de Dios
 M.Sc. Mechanical Engineering
 Juan Sánchez
 M.Sc. Mechanical Engineering
 Rocío Jimenez
 Attorney-at-Law
 Spanish Patent & Trademark Agent
 Community Trademark & Design Attorney

FORMALITIES MANAGER
 Beatriz Rodera
 M.Sc. Business Administration
FORMALITIES COORDINATORS
 EP/PCT Filings
 Cecilia Ranzita
 M.Sc. Business Administration
 Spanish Patent & Trademark Agent
 International Filings
 María Susana Marcos
 M.Sc. Biology
 National Filings
 Sonia Sebastián

abg patentes
 Madrid
 Avenida de Burgos, 160
 Edificio Euroma
 E-28036 Madrid (Spain)
 Tel: +34 91 417 13 00
 Fax: +34 91 417 13 01
 Barcelona
 Cornelia Urgel, 143
 E-08036 Barcelona (Spain)
 Tel: +34 93 452 15 59
 Fax: +34 91 417 13 01

www.abgpatentes.com



patentes
 ARIAS, BERNARDO & GONZÁLEZ
 Asesoría y Agencia de la Propiedad Industrial
 Intelectual Property

EUROPEAN PATENT OFFICE
 D-80298 Munich
 GERMANY

By Fax

CHAPTER II

N/Ref.: P7078PC00
 Application No.: PCT/EP2012/060329
 Publication No.: WO2012/164054

Madrid, March 05, 2013

Re.: International PCT Application No. PCT/EP2012/060329 with title
 "USE OF RAMAN MARKERS FOR AUTHENTICATING
 SECURITY DOCUMENTS", in the name of FÁBRICA NACIONAL
 DE MONEDA Y TIMBRE - REAL CASA DE LA MONEDA and
 CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
 Filing of the PCT Demand [AF]

Dear Sirs,

We hereby request that the above identified International patent application be
 treated under PCT Chapter II. We enclose the Demand for the preliminary
 examination of this application.

This patent application is being currently prosecuted before the European Patent
 Office (EPO) as International Search Authority (ISA). The EPO has also been
 elected as International Preliminary Examining Authority (IPEA).

The administrative fees are being paid through Epoline.

In response to the written opinion, applicant respectfully submits an amended set
 of claims, as well as some arguments to be taken into consideration when carrying
 out the International Preliminary Examination.

Amendments

Original claim 1 has been amended to include the features that:

- the at least two types of nanoparticles differs from each other in their
 chemical composition, in their crystal structure, in their shape, in their size
 and/or in their dispersed or agglomeration state, and
- when they differ in their dispersed or agglomerate state, one of the type of
 nanoparticles is in a dispersed state and the other one is forming
 agglomerates of between 2 and 500 nanoparticles, or both are forming
 agglomerates containing different number of nanoparticles, wherein said
 number of nanoparticles is comprised between 2 and 500 nanoparticles.

Basis for this amendment can be found on page 5, lines 32-36, page 8, lines 32-36
 and on page 9, lines 21-27.

**Inventive step (Art. 33(3) PCT)**

In the written opinion of the ISA, it is considered that the present application does not meet the requirement of Article 33(3) PCT, because the subject-matter of independent claim 1 does not involve an inventive step in view of documents D1 and D2 when taken alone. Similarly, the remaining claims are also considered not inventive.

We respectfully disagree with this opinion for the following remarks.

Document D1

It is the opinion of the Examiner that D1 suggests the use of a combination comprising at least two types of nanoparticles wherein each of the at least two types of nanoparticles are in a dispersed state, also suggesting that Raman effects of said nanoparticles may be used in an authentication device of a security document.

It should be pointed out that D1 describes a security document which includes a sheet like substrate having at least one layer containing nanoparticles. Although the term "at least one layer" may include the possibility that said substrate comprises two layers, each one independently containing nanoparticles, there is no mention in the whole document suggesting that the nanoparticles contained in one layer can differ from the nanoparticles contained in the other layer at least in their chemical composition, in their crystal structure, in their shape, in their size and/or in their dispersed or agglomeration state, as in the case of the at least two types on nanoparticles defined in new claim 1.

It is neither derivable from D1 that one layer can contain at least two types of nanoparticles, each one differing from the other in the features mentioned above.

The fact that nanoparticles can be in a dispersed state does not involve any difference between the two types of nanoparticles, irrespective they are in the same layer or in different layer within the substrate.

Although D1 mentions that in one embodiment nanoparticles may be substantially spherical and in another embodiment the nanoparticles may be elongated [see page 1, last paragraph], there is no indication that leads a skilled in the art to use a combination of both embodiments, i.e. a combination of spherical and elongated nanoparticles with the aim of having two types of nanoparticles differentiated in their shape, since both shapes are described in independent embodiments.

In D1 it is also mentioned that in the case of using elongated particles, at least a first group of the particles may be aligned so that their longitudinal axes are substantially parallel, whereas a second group of the particles may be aligned so that their longitudinal axes extends in a second direction at an angle to the plane of the security document, the first and second directions being non co-linear. This results in the polarization of incident light. Although this embodiment includes two groups of nanoparticles, they do not differ in their chemical composition, in their crystal structure, in their shape, in their size and/or in their dispersed or agglomeration state, but only in the orientation of their longitudinal axes.

There is nothing in this document suggesting the use of a combination of at least two types of nanoparticles as those defined in new claim 1, irrespective they are dispersed or forming agglomerates.



On the other hand, there is no suggestion in D1 for using a combination of at least two types of nanoparticles that, sharing chemical composition, crystal structure shape and size, one of them is in a dispersed state and the other one is in an agglomerate state or both in an agglomerate state as defined in new claim 1.

Accordingly, it is submitted that new claim 1 fulfils the requirement of inventive step in view of D1.

Document D2

The Examiner asserts that D2 also suggests that Raman effects of nanoparticles may be used in an authentication device of a security document.

D2 describes a document of value comprising a substrate having a security feature in or on one region of the substrate. This security feature has at least one authenticatable high security entity (HSE) and at least one further authenticatable entity comprising a low security entity (LSE) or a high security entity, the at least two entities providing different detectable characteristics. The HSE or each HSE is a homogeneous mixture of at least two components exhibiting different detectable characteristics, and the LSE is a single component exhibiting a detectable characteristic different from those exhibited by the HSE.

From the passages cited by the Examiner (abstract and page 9, lines 6-13, 32-36), there would be no evidence that at least two types of nanoparticles as entities providing different Raman detectable elements are being used, either in the homogenous mixture constituting the HSE or, independently, in each one of the HSE.

It is only specified on page 9, lines 6-13 that the homogenous mixture constituting the HSE in inks and coatings may be produced by intimately mixing a finely divided pigment with a vehicle, wherein the particles of pigment can be in the nanometer range, the vehicle being an alkyd modified drying oil, i.e. one component of the mixture is constituted by the nanoparticles but the other one is an oil.

Therefore, this passage would not suggest the possibility that each component of the homogenous mixture is a group of nanoparticles or that each HSE has nanoparticles which differ from one another in their chemical composition, in their crystal structure, in their shape, in their size and/or in their dispersed or agglomeration state.

Although each HSE is a homogenous mixture of at least two components exhibiting different detectable characteristics, there would be no indication in D2 that leads a skilled person to assume that both components of the mixture can be nanoparticles, and even less that said nanoparticles differ in the features mentioned above.

Therefore, it is also submitted that claim 1 is inventive over document D2.

Since claims 2 to 15 includes all the features of claim 1, they are also inventive under Article 33(3) PCT.

It is therefore submitted that the application claims subject-matter which involves an inventive step and hence, it is requested that a positive International Preliminary Examination Report is issued. In case the IPEA intends to depart from this request, a written opinion under R. 66.2 PCT is respectfully requested.



Yours faithfully,

Almudena Fernández Arizpe
European Patent Attorney
ABG Patentes, S.L.

Encl.: - PCT demand.
- Amended set of claims (clean copy and working copy).

47

PCT/EP2012/060329
Amended claims (working copy)CLAIMS

- 1.- Use of a combination comprising at least two types of nanoparticles of materials presenting Raman effect wherein each
-
- 5 of the at least two types of nanoparticles are in a dispersed state or is forming agglomerates between 2 and 500 nanoparticles where said agglomerates have a size less than 2 microns for preparing or labeling a security document, article or element, characterized in that:
- 10 - the at least two types of nanoparticles differs from each other in their chemical composition, in their crystal structure, in their shape, in their size and/or in their dispersed or agglomeration state, and
- 15 - when they differ in their dispersed or agglomerate state, one of the type of nanoparticles is in a dispersed state and the other one is forming agglomerates of between 2 and 500 nanoparticles, or both are forming agglomerates containing different number of nanoparticles, wherein said number of nanoparticles is comprised between 2 and 500 nanoparticles.
- 20 2.- Use according to claim 1, wherein the nanoparticles are deposited on microparticles or on a substrate.
- 3.- Use according to claim 1 or 2, wherein the material presenting Raman effect is selected from silicon, Co_3O_4 , Ce_2O_3 , TiO_2 , $\text{X}(\text{WO}_3)_4$ or XNbO_3 , where X is selected from alkaline, alkaline-earth, transition metal or lanthanide elements.
- 25 4.- Use according to any of the preceding claims, wherein the at least two types of nanoparticles have the same chemical composition, same crystal structure, same nanoparticle shape and same nanoparticle size and different dispersion or agglomeration state.
- 30 5.- Use according to any of the preceding claims, wherein one of the at least two types of nanoparticles is in a dispersed state and another of the at least two types of nanoparticles is forming an agglomerate comprising between 2 and 500
- 35

nanoparticles.

6.- A security element, article or document comprising a combination of at least two types of nanoparticles as defined in any of claims 1 to 6.

5 7.- A security element according to claim 6, wherein said security element comprises the combination of at least two compositions, where each of said compositions comprises a type of nanoparticle as defined in any of claims 1 to 5.

8.- The security element according to claim 6 or 7,
10 selected from security paper, security threads, security fibers, security inks, watermarks, tactile effects, cellulose strips, planchettes, holograms, security pigments or substances, plastic sheets and polymer substrates.

9.- The security element according to claim 8, wherein said
15 element is a security ink forming part of an image or a code.

10.- A security article or document according to claim 6, or comprising a security element such as defined in any of claims 7 to 8, selected from identification documents, banknotes, cheques, stamps and stamp-impressed paper, labels and
20 tickets.

11.- A method for the incorporation of a combination of at least two types of nanoparticles as defined in any of claims 1 to 5 in a security document or article, wherein said incorporation is performed:

25 (i) during the manufacturing of the material used to make said article or document; or
 (ii) as part of an additive which is added to said article or document; or

 (iii) on the surface of said article or document,
30 wherein the combination of the at least two types of nanoparticles forms part of a single composition which is incorporated into the security article or document according to any of methods i)-iii), or

 wherein each of the at least two types of nanoparticles
35 forms part of an independent composition, the resulting

composition combination being that which is incorporated into the security article or document according to any of methods i)-iii).

12.- A method for determining the authenticity of a
5 security document, article or element as defined in any of claims 6 to 10, comprising:

- irradiating the security document, article or element with monochromatic laser radiation; and
- 10 - measuring the Raman spectrum of said security document, article or element to determine the presence of a combination of at least two types of nanoparticles of materials presenting Raman effect as defined in any of claims 1 to 5.

13.- The method according to claim 12, comprising:

- 15 - irradiating the security document, article or element with monochromatic laser radiation;
- measuring the Raman spectrum thereof; and
- comparing the Raman spectrum obtained in b) with a Reference Raman spectrum which corresponds to a security document, article or element including a combination of
20 at least two types of nanoparticles of materials presenting Raman effect, wherein each of the at least two types of nanoparticles is in a dispersed state, or has a different and pre-determined agglomeration state.

25 14.- A system for determining the authenticity of a security document, article or element as defined in any of claims 6 to 11, comprising:

- a positioner where the security document, article or element is placed;
- 30 - a set of lenses which allows focusing the light originating from a incident laser light beam on the part of the document, article or element to be irradiated;
- a multichannel Raman spectrum detector;
- a filter for blocking the laser radiation that
35 reaches the multichannel detector.

50

PCT/EP2012/060329
Amended claims (working copy)

15.- The system according to claim 14, which further comprises a device capable of comparing the Raman spectrum obtained according to the method defined in claims 12 to 13 with a reference Raman spectrum and verifying whether the security

5 document, article or element comprises the combination of at least two types of nanoparticles as defined in claims 1 to 5.

CLAIMS

- 1.- Use of a combination comprising at least two types of nanoparticles of materials presenting Raman effect wherein each
-
- 5 of the at least two types of nanoparticles are in a dispersed state or is forming agglomerates between 2 and 500 nanoparticles where said agglomerates have a size less than 2 microns for preparing or labeling a security document, article or element, characterized in that:
- 10 - the at least two types of nanoparticles differs from each other in their chemical composition, in their crystal structure, in their shape, in their size and/or in their dispersed or agglomeration state, and
- 15 - when they differ in their dispersed or agglomerate state, one of the type of nanoparticles is in a dispersed state and the other one is forming agglomerates of between 2 and 500 nanoparticles, or both are forming agglomerates containing different number of nanoparticles, wherein said number of nanoparticles is comprised between 2 and 500 nanoparticles.
- 20 2.- Use according to claim 1, wherein the nanoparticles are deposited on microparticles or on a substrate.
- 3.- Use according to claim 1 or 2, wherein the material presenting Raman effect is selected from silicon, Co_3O_4 , Ce_2O_3 ,
25 TiO_2 , $\text{X}(\text{WO}_3)_4$ or XNbO_3 , where X is selected from alkaline, alkaline-earth, transition metal or lanthanide elements.
- 4.- Use according to any of the preceding claims, wherein the at least two types of nanoparticles have the same chemical composition, same crystal structure, same nanoparticle shape and
30 same nanoparticle size and different dispersion or agglomeration state.
- 5.- Use according to any of the preceding claims, wherein one of the at least two types of nanoparticles is in a dispersed state and another of the at least two types of nanoparticles is
35 forming an agglomerate comprising between 2 and 500

nanoparticles.

6.- A security element, article or document comprising a combination of at least two types of nanoparticles as defined in any of claims 1 to 6.

5 7.- A security element according to claim 6, wherein said security element comprises the combination of at least two compositions, where each of said compositions comprises a type of nanoparticle as defined in any of claims 1 to 5.

8.- The security element according to claim 6 or 7,
10 selected from security paper, security threads, security fibers, security inks, watermarks, tactile effects, cellulose strips, planchettes, holograms, security pigments or substances, plastic sheets and polymer substrates.

9.- The security element according to claim 8, wherein said
15 element is a security ink forming part of an image or a code.

10.- A security article or document according to claim 6, or comprising a security element such as defined in any of claims 7 to 8, selected from identification documents, banknotes, cheques, stamps and stamp-impressed paper, labels and
20 tickets.

11.- A method for the incorporation of a combination of at least two types of nanoparticles as defined in any of claims 1 to 5 in a security document or article, wherein said incorporation is performed:

25 (i) during the manufacturing of the material used to make said article or document; or
(ii) as part of an additive which is added to said article or document; or
(iii) on the surface of said article or document,

30 wherein the combination of the at least two types of nanoparticles forms part of a single composition which is incorporated into the security article or document according to any of methods i)-iii), or

35 wherein each of the at least two types of nanoparticles forms part of an independent composition, the resulting

composition combination being that which is incorporated into the security article or document according to any of methods i)-iii).

12.- A method for determining the authenticity of a security document, article or element as defined in any of claims 6 to 10, comprising:

- irradiating the security document, article or element with monochromatic laser radiation; and
- measuring the Raman spectrum of said security document, article or element to determine the presence of a combination of at least two types of nanoparticles of materials presenting Raman effect as defined in any of claims 1 to 5.

13.- The method according to claim 12, comprising:

- irradiating the security document, article or element with monochromatic laser radiation;
- measuring the Raman spectrum thereof; and
- comparing the Raman spectrum obtained in b) with a Reference Raman spectrum which corresponds to a security document, article or element including a combination of at least two types of nanoparticles of materials presenting Raman effect, wherein each of the at least two types of nanoparticles is in a dispersed state, or has a different and pre-determined agglomeration state.

14.- A system for determining the authenticity of a security document, article or element as defined in any of claims 6 to 11, comprising:

- a positioner where the security document, article or element is placed;
- a set of lenses which allows focusing the light originating from a incident laser light beam on the part of the document, article or element to be irradiated;
- a multichannel Raman spectrum detector;
- a filter for blocking the laser radiation that reaches the multichannel detector.

50

PCT/EP2012/060329
Amended claims (clean copy)

15.- The system according to claim 14, which further comprises a device capable of comparing the Raman spectrum obtained according to the method defined in claims 12 to 13 with a reference Raman spectrum and verifying whether the security

5 document, article or element comprises the combination of at least two types of nanoparticles as defined in claims 1 to 5.

126637 65

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 106285

Bogotá D.C., Octubre 21 de 2013 - 16:57:35

RECIBIDO DE : BRIGARD & CASTRO S.A.

NI 860.047.372

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	594596542	21/10/2013	17.382.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	7 TTLOS-TRAMITES DE SOL. DE DISENOS INDUSTRIALES	500.000.00	500.000.00
				\$500.000.00

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-303044- 00000-0000

Fecha: 2013-12-30 17:18:27 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 66

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Octubre 21 de 2013 - 16:57:42

12663766

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 106340

Bogotá D.C., Octubre 21 de 2013 - 16:57:35

RECIBIDO DE : BRIGARD & CASTRO S.A.

NI 860.047.372

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	594596542	21/10/2013	17.382.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
5 50005-01-01	SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	150.000.00
				\$150.000.00
=====				

SON: **CIENTO CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-303044- -00000-0000

Fecha: 2013-12-30 17:18:27 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 66

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Octubre 21 de 2013 - 16:57:43

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐	Indicación que se solicita una PCT
☐	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

PI02-F08 (2000 11-18)

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-303044-00000-0000

Fecha: 2013-12-30 17:18:27
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 379 FASENACIONALII
Folios: 66