



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 737**

51 Int. Cl.:
C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06820402 .3**

96 Fecha de presentación : **05.12.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1963446**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.09.2008**

54 Título: **Etiqueta de seguridad.**

30 Prioridad: **13.12.2005 US 301990**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.10.2011

73 Titular/es: **NCR Corporation**
3097 Satellite Blvd.
Duluth, Georgia 30096, US

72 Inventor/es: **Ross, Gary, A.**

74 Agente: **Morales Durán, Carmen**

ES 2 366 737 T3

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

DESCRIPCIÓN

Etiqueta de seguridad

5 Antecedentes

La presente invención se refiere a mejoras en, o relacionadas con, una etiqueta de seguridad. Las etiquetas de seguridad se usan para numerosos propósitos diferentes. Uno de los usos principales de una etiqueta de seguridad es para evitar falsificaciones. Un tipo de etiqueta de seguridad que se han desarrollado recientemente está basado en pequeñas partículas de un soporte dopado con un metal de tierras raras, tal como vidrio. Este tipo de etiqueta de seguridad se describe en la solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2004/0262547 titulada "Security Labelling", la solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2005/0143249, titulada "Security Labels which are Difficult to Counterfeit" y también en las siguientes solicitudes de Patente publicadas: EP1116755, WO 97/10307 y US2003/177941. Estas partículas dopadas con metal de tierras raras (en lo sucesivo en este documento "partículas RE") pueden aplicarse a artículos valiosos de diferentes maneras. Por ejemplo, las etiquetas de seguridad pueden incorporarse en fluidos que se aplican (por impresión, pulverización, pintura o similares) a artículos valiosos, o que se incorporan directamente en un sustrato (papel, tela, plástico o similares) de artículos valiosos.

En respuesta a la excitación adecuada, las partículas RE producen un espectro de luminiscencia que tiene picos estrechos debido a las transiciones atómicas implicadas (en lugar de las moleculares). Los lectores conocidos para partículas RE incluyen (i) una fuente de excitación adecuada para estimular transiciones en la etiqueta de seguridad, y (ii) un detector para medir la luminiscencia emitida como respuesta a la excitación.

La fuente de excitación adecuada puede ajustarse (en el sentido de que la excitación se selecciona para optimizar la luminiscencia de una o más transiciones en los iones de tierras raras), o ser de alta frecuencia (para estimular todas o al menos muchas de las transiciones en los iones de tierras raras y el soporte).

La excitación ajustada normalmente se consigue usando una fuente de banda estrecha, tal como un LED, en la región visible del espectro electromagnético. La excitación de alta frecuencia puede conseguirse usando una fuente de banda ancha que tenga una contribución de alta intensidad desde la porción ultravioleta o visible de baja longitud de onda (por ejemplo entre 350 nm y 400 nm) del espectro electromagnético. Como alternativa, puede conseguirse una excitación de alta frecuencia usando una fuente de banda estrecha que emite en la porción ultravioleta o visible de longitud de onda baja (por ejemplo a 395 nm) del espectro electromagnético.

Una desventaja de las partículas RE, que son sensibles a la excitación con una fuente de alta frecuencia, es que las fuentes de excitación de radiación ultravioleta de bajo coste pueden usarse para todo tipo de partículas RE, en lugar de tener que usar una fuente de excitación selectiva diferente para cada tipo de partícula RE. Esto puede reducir la seguridad de las etiquetas de seguridad.

40 Sumario

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una etiqueta de seguridad de acuerdo con la reivindicación 1.

En muchas aplicaciones de este aspecto de la invención, pueden usarse juntas múltiples etiquetas de seguridad del mismo tipo, para asegurar que pueda obtenerse una señal de luminiscencia fuerte desde las etiquetas de seguridad. Las etiquetas de seguridad pueden aplicarse como un recubrimiento relativamente denso en un área de una etiqueta de seguridad.

El material de barrera puede estar en forma de un material altamente reflectante y/o de dispersión, tal como dióxido de titanio u óxido de cinc. El dióxido de titanio bloquea UVB (280 nm a 320 nm), principalmente por absorción, y bloquea UVA (320 nm a 390 nm), principalmente por dispersión.

Como alternativa, o adicionalmente, el material de barrera puede tener un alto coeficiente de absorción para radiación entre 100 nm y 400 nm, particularmente para radiación entre 300 nm y 400 nm. Preferentemente, el coeficiente de absorción para longitudes de onda entre 300 nm y 400 nm está por encima de 0,6, más preferentemente por encima de 0,7, ventajosamente por encima de 0,8. También es preferible tener un coeficiente de absorción de menos de 0,4 (ventajosamente menor de 0,2 para longitudes de onda por encima de 450 nm, y un coeficiente de absorción de menos de 0,2 (ventajosamente menor de 0,1) para longitudes de onda por encima de 500 nm.

Un material de barrera ideal tendría características similares a un filtro de paso de banda que bloquea toda la radiación que tiene una longitud de onda entre 250 nm y 450 nm, y que permite que toda la radiación por encima de 450 nm pase a través del mismo.

El material de barrera puede encapsular el soporte dopado, por ejemplo, usando técnicas de micro-encapsulación.

La micro-encapsulación es una técnica bien conocida; se da un ejemplo en el documento US 6.905.766, titulado "Encapsulation of discrete quanta of fluorescent particles". La micro-encapsulación de las etiquetas de seguridad asegura que poca (o quizás ninguna) radiación de baja longitud de onda alcanza los iones de tierras raras para estimular la emisión desde los mismos. Como alternativa, el material de barrera puede estar distribuido a través de la etiqueta de seguridad.

El soporte puede comprender sílice, tal como un vidrio. Como alternativa, el soporte puede comprender un polímero.

El material de barrera puede comprender una sustancia de absorción de UV, tal como aquellas sustancias usadas en recubrimientos aplicados a gafas de sol. Una sustancia adecuada se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.949.518 titulada "Color-neutral UV blocking coating for plastic lens". Dichas sustancias pueden usarse para micro-encapsular las etiquetas de seguridad. Otras sustancias absorbedoras de UV bien conocidas incluyen cerio, poliimida y otros policarbonatos.

El material de barrera puede incluirse en un líquido en el que la etiqueta de seguridad está suspendida. En dichas realizaciones, el material de barrera puede incluir aditivos de filtro solar comunes. Los aditivos del filtro solar que absorben la radiación tanto UVA como UVB incluyen: avobenzona, antranilato de mentilo, oxibenzona A&B (benzofenonas), homosalato, dioxibenzona, sulisobenzona, y salicilato de trolame. Los aditivos con filtro solar que absorben principalmente radiación UVB incluyen: octocrileno, PABA (ácido para-amino benzoico, padimato-O (octil dimetil paba), cinamatos y cinoxato.

Gracias a este aspecto de la invención, se proporciona una etiqueta de seguridad que protege a los iones de tierras raras dentro de la etiqueta de la radiación de longitud de onda baja. Esto asegura que una fuente de radiación de longitud de onda baja no puede usarse para excitar todas las transiciones en la etiqueta de seguridad, y requiere una fuente de excitación de longitud de onda mayor (por ejemplo, 500 nm) para excitar selectivamente una o más transiciones, aumentando de esta manera la seguridad de la etiqueta de seguridad.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona una etiqueta de seguridad que comprende: un soporte dopado con uno o más iones de tierras raras, teniendo el soporte propiedades de barrera, incluyendo un alto coeficiente de absorción para radiación de longitud de onda baja.

De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona un método de fabricación de una etiqueta de seguridad que comprende un soporte dopado con uno o más iones de tierras raras, comprendiendo el método: (i) determinar una longitud de onda de radiación de excitación que estimule una pluralidad de transiciones dentro del soporte dopado; (ii) seleccionar un aditivo que tenga un mayor coeficiente de absorción a la longitud de onda de radiación de excitación determinada que el soporte o los iones de tierras raras; y (iii) fabricar una etiqueta de seguridad que incorpore el aditivo seleccionado.

La etapa de determinación de una longitud de onda de radiación de excitación puede incluir determinar una longitud de onda de radiación de excitación que estimularía el mayor número y/o las transiciones más fuertes dentro de la etiqueta de seguridad. Esto permite que el material de barrera se elija con vistas a asegurar ciertas transiciones que no están estimuladas por una fuente de excitación de UV.

La etapa de fabricación de una etiqueta de seguridad que incorpora el aditivo seleccionado puede comprender encapsular el soporte dopado en el aditivo seleccionado. Como alternativa, la etapa de fabricación de una etiqueta de seguridad que incorpora el aditivo seleccionado puede comprender la inclusión del aditivo como parte de los ingredientes de partida para la etiqueta de seguridad.

Estos y otros aspectos de la presente invención resultaran evidentes a partir de la siguiente descripción específica, dada a modo de ejemplo, con referencia al siguiente dibujo.

Breve descripción del dibujo

La Figura 1 es una tabla que ilustra los picos de luminiscencia desde una etiqueta de seguridad como respuesta a diferentes longitudes de onda de excitación.

Descripción detallada

Un proceso de fabricación de una etiqueta de seguridad está basado en la técnica de fusión e inactivación para la producción de vidrio. El proceso empieza con la preparación de los ingredientes de partida.

En este ejemplo, se va a fabricar un vidrio de borosilicato dopado con un 3% en moles de Europio como una etiqueta de seguridad. Los doce ingredientes de partida para esta etiqueta de seguridad son: SiO₂ 51,79% en peso; Na₂O 9,79% en peso; CaO 7,00% en peso; MgO 2,36% en peso; Al₂O₃ 0,29% en peso; FeO, Fe₂O₃ 0,14% en peso; K₂O 0,07% en peso, B₂O₃ 28,56% en peso, y 3% en moles de EuCl₃. Estos ingredientes se encuentran en perlas de sosa-cal, B₂O₃, 3% en moles de EuCl₃, todos en forma de polvo.

Los ingredientes de partida se mezclan después, de manera que 5 g de las perlas de sosa-cal en polvo, 2 g de B_2O_3 y 3% en moles de $EuCl_3$ se muelen juntos en un molino de bolas, durante un periodo de tiempo (por ejemplo 3 minutos), para producir un polvo mezclado finamente.

El polvo mezclado finamente se funde después en un vidrio por calentamiento en un crisol de platino en un horno. El polvo mezclado finamente se calienta en primer lugar a 550 °C, se deja en el horno a esta temperatura durante aproximadamente 30 minutos para asegurar que el óxido bórico (B_2O_3) se ha fundido completamente. La temperatura del horno se aumenta después a 1.100 °C durante aproximadamente una hora para producir un fundido homogéneo. La temperatura se aumenta de nuevo, esta vez a 1.250 °C.

La siguiente etapa consiste en verter el vidrio fundido en un molde de latón mantenido a temperatura ambiente. Esto inactiva el vidrio para formar un lingote transparente, sin burbujas, de vidrio de borosilicato, dopado con iones de tierras raras.

El lingote se retira después del molde.

El lingote se muele en molino de bolas después de forma iterativa, y se tamiza en una criba sónica para producir partículas pequeñas y homogéneas (típicamente de 5 micrómetros de diámetro) de vidrio de borosilicato dopado con Europio.

La siguiente etapa consiste en encapsular las pequeñas partículas en un material de barrera para crear una etiqueta de seguridad que protege las partículas de la radiación de longitud de onda baja.

El material de barrera usado en esta realización comprende poliimida, que está disuelta en tetrahidrofurano (THF). Cuando se aplica a las perlas, la solución se calienta para expulsar el disolvente y reticular la poliimida con el fin de encapsular partículas individuales.

Una vez que las pequeñas partículas están encapsuladas, se convierten en etiquetas de seguridad. Las etiquetas de seguridad se aplican a un documento como un recubrimiento relativamente denso en un área de la etiqueta de seguridad del documento. Esto permite que el documento se valide detectando la presencia de las etiquetas de seguridad, si no se requiere una alta seguridad; o midiendo la respuesta de las etiquetas de seguridad a excitación, si se requiere una alta seguridad.

Medir la respuesta de las etiquetas de seguridad a excitación puede conseguirse mediante un proceso en dos etapas, y se describirá con referencia a la Figura 1, que es una tabla que muestra los picos de fotoluminiscencia para cada una de cuatro longitudes de onda de excitación diferentes (395 nm, 415 nm, 465 nm, y 535 nm). Los picos de fotoluminiscencia resultantes de la excitación a una longitud de onda particular pueden determinarse antes de decidir qué material de barrera usar.

La primera etapa consiste en excitar el área de la etiqueta de seguridad con una fuente de UV (correspondiente a la excitación de 395 nm en la Figura 1), para medir la luminiscencia en respuesta a la excitación y verificar que la luminiscencia medida a 615 nm es relativamente débil.

La segunda etapa consiste en excitar el área de la etiqueta de seguridad con una fuente de radiación a 465 nm, para medir la luminiscencia en respuesta a la excitación y verificar que la luminiscencia medida a 615 nm es relativamente fuerte.

Se apreciará ahora que una fuente de excitación de alta energía (tal como una fuente de 395 nm) no estimulará una luminiscencia fuerte desde el área de la etiqueta de seguridad porque las etiquetas de seguridad bloquean la excitación UV debido a la presencia del material de barrera.

Pueden hacerse diversas modificaciones a las realizaciones descritas anteriormente dentro del alcance de la presente invención, por ejemplo, en otras realizaciones, puede usarse un material de barrera diferente.

En una realización, pueden usarse partículas de dióxido de titanio y/u óxido de cinc como el material de barrera. Cuanto menor sea el tamaño de partícula primaria del dióxido de titanio o el óxido de cinc, mayor será la transparencia.

En otras realizaciones, las etiquetas de seguridad pueden usarse individualmente, pueden suspenderse en un fluido, pueden incorporarse en un sustrato distinto de un documento, o similares.

En la realización anterior, el material de barrera está disuelto en tetrahidrofurano (THF); mientras tanto, en otras realizaciones, un material de barrera de poliimida puede estar disuelto en otro disolvente orgánico adecuado.

En otras realizaciones, una combinación de iones de tierras raras puede usarse en una etiqueta de seguridad. Esta

combinación puede incluir o no Europio.

En otras realizaciones, la etiqueta de seguridad puede incorporar iones diferentes de iones de tierras raras.

- 5 En otras realizaciones, un proceso sol-gel puede realizarse para fabricar partículas de sílice, en lugar del proceso de fusión e inactivación descrito anteriormente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una etiqueta de seguridad que comprende: un soporte dopado con uno o más iones de tierras raras, y un material de barrera asociado con el soporte, caracterizada porque el material de barrera tiene un coeficiente de absorción para longitudes de onda entre 300 nm y 400 nm por encima de 0,6, para proteger los iones de tierras raras de la radiación entre dichas longitudes de onda.
- 10 2. Una etiqueta de seguridad de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el material de barrera tiene un coeficiente de absorción de menos de 0,4 para longitudes de onda por encima de 450 nm.
3. Una etiqueta de seguridad de acuerdo con cualquiera de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el material de barrera micro-encapsula el soporte dopado.
- 15 4. Una etiqueta de seguridad de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el soporte comprende sílice.
5. Una etiqueta de seguridad de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material de barrera está incluido en un líquido en el que está suspendida la etiqueta de seguridad.

Excitación (nm)	Luminiscencia (nm)
395	535
	590,5
	615
	654
415	590,5
	615
465	590,5
	615
535	615

Figura 1