

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 394**

51 Int. Cl.:
B41M 3/10 (2006.01)
G03F 7/16 (2006.01)
B41M 3/14 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07717698 .0**
96 Fecha de presentación: **03.01.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1973748**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2008**

54 Título: **Marcadores de seguridad por difracción de Bragg**

30 Prioridad:
05.01.2006 US 325998

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.06.2012

73 Titular/es:
**PPG INDUSTRIES OHIO, INC.
3800 WEST 143RD STREET
CLEVELAND, OH 44111, US**

72 Inventor/es:
**MUNRO, Calum, H.;
MERRITT, Mark, D. y
PURDY, Sean**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 382 394 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

Marcadores de seguridad por difracción de Bragg

Campo de la invención

5 La presente invención versa acerca de marcas de agua producidas a partir de materiales difractivos de la radiación y acerca de su uso como dispositivos de seguridad. La presente invención versa además acerca de procedimientos de producción de un marca de agua, requiriendo o no la marca de agua el uso de un dispositivo óptico para recuperar o ver la marca de agua.

Antecedentes de la invención

10 A menudo se emplean hologramas para proporcionar cierto grado de seguridad en documentos. Muchas tarjetas bancarias portan una imagen holográfica, incluyendo una imagen del auténtico usuario de la tarjeta para que la identidad de ese usuario pueda ser verificada. Los hologramas también se embeben dentro de documentos de seguridad para que sean invisibles a simple vista. Para verificar o autenticar tales documentos, se irradia el holograma con luz de longitudes de onda adecuadas. Dependiendo de la longitud de onda usada, la imagen holográfica puede ser vista directamente o puede ser detectada usando técnicas adecuadas de formación de
15 imágenes. Aunque los hologramas proporcionan un nivel inicial de seguridad, las técnicas para producir hologramas se están volviendo fácilmente disponibles, de modo que un holograma puede ser copiado, limitando con ello el valor de los hologramas. También pueden reproducirse las marcas de agua convencionales, como las imágenes del logotipo de un fabricante que se estampan en papel o las marcas de agua del papel moneda.

20 Para documentos distribuidos electrónicamente se han empleado marcas de agua digitales. Una marca de agua digital puede ser una señal invisible que esté superpuesta en un fichero electrónico. La superposición puede contener información vital o información oculta que solo sea recuperable por el destinatario legítimo en posesión del debido decodificador.

25 Una marca de agua digital puede estar embebida en un documento electrónico. Cuando alguien intenta copiar y usar el documento electrónico, la marca de agua digital es copiada con el mismo y es evidencia de que el documento fue copiado del original. Alternativamente, la alteración de un documento puede destruir la marca de agua digital y volver inválido el contenido.

30 Las marcas de agua ópticas convencionales usan dispositivos ópticos como fotocopiadoras para recuperar la marca de agua. Una marca de agua óptica puede ser una combinación de un logotipo de una organización y de palabras para indicar la titularidad de un documento. Si se intenta fotocopiar un documento impreso con la marca de agua óptica, el documento copiado mostrará la marca de agua, ilustrando que el documento no es el original. Las marcas de agua ópticas son particularmente útiles para evitar la reproducción no autorizada de documentos impresos.

35 Aunque las marcas de agua ópticas que se valen de dispositivos ópticos como fotocopiadoras para recuperar la marca de agua son adecuados para documentos sueltos en papel, persiste la necesidad de dispositivos de seguridad aplicados a sustratos de papel o de plástico, como los usados en el envasado de productos de venta al público. Un consumidor que busque la garantía de que un producto envasado fue producido realmente por un fabricante puede no tener acceso a dispositivos ópticos para comprobar el empaquetado de un producto.

Resumen de la invención

40 La presente invención incluye un procedimiento de marcado de un artículo con una marca de agua de radiación que incluye las etapas de aplicar un conjunto periódico ordenado de partículas a un artículo en una configuración que marque el artículo, difractando el conjunto la radiación con una longitud de onda detectable y manteniendo el conjunto periódico ordenado dentro de una matriz. La presente invención incluye además un procedimiento de fabricación de un artículo que exhibe imágenes que incluye las etapas de aplicar un conjunto periódico de partículas sobre el artículo en una configuración de una imagen, recubrir el conjunto de partículas con una composición matricial y fijar el conjunto de partículas recubierto de tal manera que la imagen sea detectable tras la difracción de
45 la radiación por el conjunto fijado. También se incluye en la presente invención un procedimiento de fabricación de un artículo que exhibe una imagen que incluye las etapas de aplicar al menos una composición matricial al artículo en una configuración de una imagen, formar un conjunto periódico de partículas, embeber el conjunto de partículas dentro de la composición matricial para recubrir las partículas y fijar el conjunto de partículas recubierto de tal manera que la imagen sea detectable tras la difracción de la radiación por el conjunto fijado.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un diagrama esquemático de flujo de procedimientos de producción de marcas de agua de radiación;

la FIG. 2 es un diagrama esquemático de flujo de un procedimiento de producción de una marca de agua de radiación usando una aplicación discreta de material matricial;

la FIG. 3 es un diagrama esquemático de flujo de un procedimiento de producción de una marca de agua de radiación con curado a través de una máscara;

la FIG. 4 es un diagrama esquemático de flujo de un procedimiento de producción de una marca de agua de radiación que tiene propiedades de difracción variable de Bragg usando partículas hinchables;

5 la FIG. 5 es un diagrama esquemático de flujo de un procedimiento de producción de una marca de agua de radiación embebiendo partículas en un material matricial; y

la FIG. 6 es un diagrama esquemático de flujo que tiene propiedades de difracción variable de Bragg embebiendo partículas en una pluralidad de materiales matriciales.

Descripción detallada de la invención

10 La presente invención incluye un procedimiento de marcado de un producto con una marca de agua de radiación aplicando un conjunto periódico ordenado de partículas a un artículo, difractando el conjunto la radiación con una longitud de onda, por lo que el conjunto funciona como una marca de agua. La marca de agua de radiación se refiere a un marcado (tal como un diseño gráfico, caracteres o similares) que sea detectable como una imagen tras su irradiación. Las referencias en el presente documento a una marca de agua de la presente invención se relacionan con tal marca de agua de radiación a no ser que se afirme otra cosa. La marca de agua puede aparecer con un ángulo de visionado y desaparecer con otro ángulo de visionado o puede cambiar de color con el ángulo de visionado. Las marcas de agua de la presente invención también pueden difractar radiación fuera del espectro de la luz visible. El conjunto puede ser producido sobre un artículo puede estar en la forma de una lámina para su aplicación a un artículo. Alternativamente, el conjunto puede estar en forma de particulado para su aplicación a un artículo en una composición de revestimiento, tal como una pintura o una tinta. Un artículo que tenga una marca de agua producida según la presente invención puede autenticar la fuente del producto, identificar el producto o ser decorativa.

25 La presente invención incluye un procedimiento de producción de una marca de agua de radiación, pudiendo o no requerir la marca de agua el uso de un dispositivo óptico para recuperar o ver la marca de agua. La marca de agua de la presente invención puede ser una imagen detectable que puede autenticar o identificar un artículo al que se aplica o puede ser decorativa. La imagen es detectable exponiendo la imagen a radiación y detectando la radiación reflejada desde la imagen. Cada una de la radiación de exposición y de la radiación reflejada puede estar en el espectro visible o en el invisible. La marca de agua usada en la presente invención está producida a partir de un material de difracción de la radiación compuesto de un conjunto periódico ordenado de partículas que difracta la radiación según la ley de Bragg.

30 El material difractivo de la radiación incluye un conjunto periódico ordenado de partículas mantenidas en una matriz polimérica. Un conjunto periódico ordenado de partículas se refiere a un conjunto de partículas estrechamente compactadas que difractan la radiación según la ley de Bragg. La radiación incidente es reflejada parcialmente en una capa superior de partículas en el conjunto con un ángulo θ con respecto al plano de la primera capa y es parcialmente transmitida a las capas subyacentes de partículas. También ocurre algo de absorción de la radiación incidente. La porción de radiación transmitida es reflejada entonces ella misma en la segunda capa de partículas en el conjunto con el ángulo θ y es transmitida parcialmente a las capas subyacentes de partículas. Esta característica de la reflexión parcial con el ángulo θ y la transmisión parcial a las capas subyacentes de partículas continúa en todo el espesor del conjunto. La longitud de onda de la radiación reflejada satisface la ecuación:

$$m\lambda = 2nd\text{sen } \theta$$

40 en la que (m) es un entero, (n) es el índice efectivo de refracción del conjunto y (d) es la distancia entre las capas de partículas. El índice efectivo (n) de refracción es objeto de aproximación estrecha como una media volumétrica del índice de refracción de los materiales del conjunto, incluyendo el material matricial que rodea las partículas. Para partículas generalmente esféricas, la dimensión (d) es la distancia entre los planos de los centros de las partículas en cada capa y es proporcional al diámetro de la partícula. En tal caso, la longitud de onda reflejada λ es también proporcional al diámetro de la partícula.

El material matricial en el que son mantenidas las partículas puede ser un polímero orgánico, como el poliestireno, un poliuretano, un polímero acrílico, un polímero alquídico, un poliéster, un polímero con contenido de siloxano, un polisulfuro, un polímero con contenido de epoxi y/o un polímero derivado de un polímero que contiene epoxi.

50 Las partículas puede tener una estructura unitaria y pueden estar compuestas de un material diferente del de la matriz, y pueden escogerse de los mismos polímeros que el material matricial, y también pueden ser un material inorgánico, tal como un óxido metálico (por ejemplo, alúmina, sílice o dióxido de titanio) o un semiconductor (por ejemplo, seleniuro de cadmio).

Alternativamente, las partículas pueden tener una estructura núcleo-envoltura, en la que el núcleo puede ser producido a partir de los mismos materiales que las partículas descritas en lo que antecede. La envoltura puede ser

producida a partir de los mismos polímeros que el material matricial, difiriendo el polímero de la partícula tanto del material del núcleo como del material matricial para un conjunto particular de las partículas núcleo-envoltura. El material de la envoltura no forma película, por lo que el material de la envoltura permanece en su sitio rodeando cada núcleo de partícula sin formar una película del material de la envoltura, de tal modo que las partículas núcleo-envoltura permanezcan como partículas diferenciadas dentro de la matriz polimérica. Como tal, el conjunto en ciertas realizaciones incluye al menos tres regiones generales; concretamente, la matriz, la envoltura de la partícula y el núcleo de la partícula. Típicamente, las partículas son generalmente esféricas, con un diámetro del núcleo que constituye del 80 al 90% del diámetro total de la partícula, o constituyendo el 85% del diámetro total de la partícula con la envoltura el resto del diámetro de la partícula y teniendo una dimensión de espesor radial. El material del núcleo y el material de la envoltura tienen índices de refracción diferentes. Además, el índice de refracción de la envoltura puede variar en función del espesor de la envoltura en forma de un gradiente del índice de refracción en todo el espesor de la envoltura. El gradiente del índice de refracción es consecuencia de un gradiente en la composición del material de la envoltura en todo el espesor de la envoltura.

En una realización de la invención, las partículas núcleo-envoltura se producen dispersando monómeros de núcleo con iniciadores en solución para producir partículas de núcleo. Se añaden monómeros de envoltura a la dispersión de partículas de núcleo junto con un emulsionante o tensioactivo, con lo que los monómeros de envoltura se polimerizan sobre las partículas de núcleo.

En una realización mostrada en la Fig. 1, las partículas 2 (ya sean de estructura unitaria o de estructura núcleo-envoltura) se fijan en la matriz polimérica 6 proporcionando una dispersión de las partículas 2 que llevan una carga similar en un vehículo, aplicando la dispersión en un soporte 4, evaporando el vehículo para producir un conjunto periódico ordenado de las partículas 2 en el soporte 4, recubriendo el conjunto de partículas 2 con monómeros u otros materiales 6 precursores de polímeros y curando el polímero 8 para fijar el conjunto de partículas 2 dentro del polímero 8. La dispersión puede contener de 10 al 70% en volumen de las partículas cargadas 2 o del 30 al 65% en volumen de las partículas cargadas 2. El soporte 4 puede ser un material flexible (tal como una película de poliéster) o un material inflexible (tal como el vidrio). La dispersión puede ser aplicada al soporte 4 por inmersión, pulverización, a brocha, a rodillo, revestimiento por cortina, revestimiento por flujo o revestimiento por boquilla hasta un espesor deseado, hasta un espesor máximo de 20 micrómetro o a un máximo de 10 micrómetros o un máximo de 5 micrómetros.

Para material difractivo de radiaciones que tiene partículas núcleo-envoltura, tras la interpenetración del conjunto con una composición monomérica de matriz fluida 6, algunos de los monómeros de la matriz 6 pueden difundirse al interior de las envolturas, aumentando con ello el espesor de la envoltura (y el diámetro de la partícula) hasta que cura la composición de la matriz 6. También puede difundirse disolvente en las envolturas y crear un hinchamiento. El disolvente acaba eliminándose del conjunto, pero este hinchamiento por el disolvente puede tener un impacto en las dimensiones finales de la envoltura. La duración del tiempo entre la interpenetración de monómeros en el conjunto y el curado de los monómeros determina en parte el grado de hinchamiento por parte de las envolturas.

Puede aplicarse a un artículo de diversas maneras una marca de agua del material difractivo de radiaciones. El material difractivo de radiaciones puede ser eliminado del soporte 4 y triturado en forma de particulado, tal como en forma de copos 10. El material difractivo de radiaciones triturado puede ser incorporado como un aditivo en una composición de revestimiento, tal como una pintura o una tinta, para su aplicación a un artículo. Puede aplicarse una composición de revestimiento que contenga material difractivo de radiaciones triturado a un artículo usando técnicas convencionales (pintura, impresión, serigrafado, escritura, dibujo o similares) para crear una imagen en el sustrato en emplazamiento discretos o para recubrir un sustrato.

Alternativamente, el material difractivo de radiaciones puede ser producido en forma de una lámina o película 12. La película 12 de material difractivo de radiaciones puede ser aplicada entonces a un artículo, tal como con un adhesivo, tal como mediante estampación en caliente. Para una película 12 de material difractivo de radiaciones aplicado a un artículo, la marca de agua puede ser detectada como una región del artículo que difracta radiación. Tal como se muestra en la Fig. 2, para crear una imagen (tal como una decoración y/o caracteres) en una película 12, el material difractivo de radiaciones puede ser producido en forma de la imagen deseada produciendo el conjunto periódico ordenado en el sustrato 4 de producción y aplicando el material matricial 6 solo en el emplazamiento de la imagen deseada y curando el material matricial 6. Las porciones del conjunto que no están recubiertas con el material matricial 6 no se fijan al sustrato de producción y pueden ser eliminadas, produciéndose el conjunto recubierto 12 únicamente en la configuración de una imagen. El conjunto recubierto 12 es eliminado entonces del sustrato de producción como una película 12 para su aplicación a un artículo. Otra técnica para crear una imagen en una película 12a mostrada en la Fig. 3 incluye aplicar el conjunto de partículas 2 y el material matricial polimerizable 6 al sustrato 4 de producción, efectuándose el curado de la matriz 6 por medio de una máscara 14 únicamente en el emplazamiento de la imagen deseada. El material matricial curable 6 de radiación (tal como un polímero 8 curable por radiación UV) es particularmente adecuado para su uso con una máscara 14 de exposición. Se elimina entonces el material matricial 6 no curado con las partículas 2 en el mismo para producir un material curado 12a difractivo de las radiaciones con la forma de la imagen.

Una marca de agua producida según la presente invención puede difractar radiación en una única banda de longitudes de onda. Para producir una marca de agua que difracte radiación en múltiples bandas de longitudes de onda (tal como para crear una pluralidad de colores en la imagen detectable), pueden usarse diferentes materiales difractivos dentro de la marca de agua. Puede lograrse un desplazamiento en la longitud de onda de la luz difractada cambiando el tamaño de la partícula (siendo proporcional el tamaño de partícula de partículas esféricas a la longitud de onda de difracción) o cambiando el índice efectivo de refracción del material difractivo de la radiación (siendo proporcional el índice efectivo de refracción a la longitud de onda de difracción). El índice efectivo de refracción del material difractivo de la radiación puede ser alterado seleccionando un material matricial curable particular. Por ejemplo, usar un solo tipo de partícula y aplicar diferentes materiales matriciales a emplazamientos discretos dan como resultado diversos índices efectivos de refracción. Para partículas que tienen una estructura unitaria (no núcleo-envoltura), puede producirse una marca de agua que refracte la radiación en múltiples bandas de longitudes de onda usando una pluralidad de materiales refractivos de la radiación en diferentes emplazamientos de la imagen. Por ejemplo, puede producirse una marca de agua que presente dos colores de luz visible difractada con un ángulo de visionado particular aplicando un primer material difractivo de la radiación que tiene un tamaño de partícula que produce un aspecto rojo y aplicando un segundo material difractivo de la radiación que tiene un menor tamaño de partícula que produce un aspecto verde. De esta manera, puede producirse una marca de agua multicolor aplicando una pluralidad de materiales difractivos a la radiación diferentes como una imagen sobre un artículo.

En otra realización, la longitud de onda de la radiación difractada puede ser desplazada para producir una imagen que difracte radiación en una pluralidad de bandas de longitudes de onda usando las partículas núcleo-envoltura descritas en lo que antecede. El tiempo de curado para ciertas porciones del material difractivo de la radiación puede ajustarse para que se permita que los componentes del material matricial (por ejemplo, monómeros y disolvente) se difundan en ciertas porciones del material difractivo de la radiación durante periodos de tiempo variables, variando con ello el espesor de la envoltura de la partícula. Un aumento en el espesor de la envoltura de la partícula da como resultado un mayor diámetro de la partícula y una mayor distancia entre partículas, aumentando por ello la longitud de onda de la radiación difractada. Los tiempos de curado de las porciones del material difractivo de la radiación pueden ser alterados, tal como se muestra en la Fig. 4, usando diversas máscaras de formación de imágenes para crear regiones de tiempo de curado variable. Se aplican partículas núcleo-envoltura 2 al soporte 4 de producción y son recubiertas de materiales matriciales polimerizables 6 de radiación. Se logra una primera etapa de curado mediante exposición a través de una primera máscara 16. Las partículas 2 de las porciones no expuestas 18 no son fijadas; el material matricial 6 sigue difundiéndose a las envolturas, hinchando con ello las partículas 2, de forma que las dimensiones de las partículas 2 en las porciones 18 no expuestas sean mayores que las dimensiones de las partículas en las porciones expuestas 20. Las porciones no expuestas 18 son curadas a través de una segunda máscara 22. La película resultante incluye porciones 18 y 20 que tienen dimensiones diferentes de partícula que refractan la radiación en bandas de longitudes de onda diferentes. Pueden usarse más de dos máscaras de curado para crear más de dos porciones de dimensiones diferentes de partículas. Las regiones que tienen tiempos de curado variables dan como resultado regiones de propiedades difractivas de la radiación variables. De esta manera, puede producirse una marca de agua a partir de un tipo de partícula en el que la longitud de onda de la radiación difractada varía dentro de la marca de agua. Para una radiación visible de difracción de la marca de agua, la marca de agua puede parecer policroma usando un tipo de partículas núcleo-envoltura.

En otra realización mostrada en la Fig. 5, la marca de agua se produce in situ sobre un artículo 30. Se aplica a un sustrato 4 una dispersión de partículas 2 que portan una carga similar en un vehículo y el vehículo es evaporado, produciendo un conjunto ordenado de partículas 2 sobre el sustrato 4. Se aplica al artículo 30 un material matricial 6 y el conjunto de partículas 2 sobre el sustrato 4 es puesto en contacto con el material matricial 6 empujando al sustrato 4 hacia el artículo 30 para embeber el conjunto de partículas 2 en el material matricial 6. El material matricial 6 es curado para fijar el conjunto dentro del material matricial 6. El material matricial 6 puede ser aplicado al artículo 30 en la configuración de una imagen. Tras embeber el conjunto de partículas en el material matricial 6, el conjunto es retenido en el artículo 30 solo en los emplazamientos del material matricial 6. Alternativamente, puede formarse una imagen curando el material matricial 6 a través de una máscara 14 para curar solo el área de la imagen. El material matricial no curado 6 no se adhiere al artículo 30 y es eliminado, produciendo el material de difracción de la radiación únicamente en el área de la imagen. Una marca de agua producida embebiendo un conjunto de partículas 2 en el material matricial 6 sobre un artículo 30 puede refractar una única banda de longitudes de onda de radiación. Tal como se ha descrito en lo que antecede con referencia a la producción de un material de difracción de la radiación que se aplica a un artículo, para lograr una difracción en múltiples bandas de longitudes de onda, pueden embeberse en el material matricial diferentes conjuntos de partículas que tengan tamaños diferentes de partícula o índices de refracción diferentes. Cuando se usan partículas núcleo-envoltura en el conjunto, las envolturas pueden ser hinchadas de forma selectiva por componentes del material matricial ajustando el tiempo de curado del material matricial usando máscaras de formación de imágenes para crear regiones de tiempo variable de curado, según se ha descrito en lo que antecede.

También pueden producirse regiones de longitudes de onda variables de refracción alterando el índice efectivo de refracción del material refractivo de la radiación. Para un solo conjunto de partículas y un único índice de refracción del mismo, puede cambiarse el índice efectivo de refracción usando materiales matriciales de diferentes índice de refracción. Con referencia a la Fig. 6, a título de ejemplo, puede aplicarse a un artículo 30 una pluralidad de materiales matriciales 6a, 6b y 6c que tenga índices de refracción variables mediante un procedimiento convencional

de impresión usando para la impresión polícroma, tal como la impresión por chorro de tinta. Se embebe un conjunto de partículas 2 en los diversos materiales matriciales 6a, 6b y 6c, y los materiales matriciales son curados en una sola etapa, produciéndose los polímeros 8a, 8b y 8c, que tienen índices de refracción diferentes. Los índices efectivos de refracción de los conjuntos recubiertos en los emplazamientos de los polímeros 8a-8c difieren de tal manera que los conjuntos recubiertos presentan diferentes propiedades de difracción de Bragg.

No se pretende que las realizaciones descritas en lo que antecede sean limitantes. Las marcas de agua de la presente invención pueden ser producidas usando una combinación de tamaños de partícula, tipos de partícula (de núcleo-envoltura o no) y materiales matriciales en una combinación de procedimientos que implican la aplicación de una matriz a un conjunto de partículas sobre un artículo o la incrustación de un conjunto de partículas en un material matricial aplicado a un artículo. Por ejemplo, puede aplicarse a un sustrato o un artículo una pluralidad de tipos de partículas que tengan propiedades de difracción de la luz diferentes y ser fijada en su sitio en conjuntos separados. La pluralidad resultante de conjuntos fijados presenta propiedades de difracción de la luz diferentes (por ejemplo, colores de frente y de soslayo) sobre un único sustrato o artículo.

La marca de agua de la presente invención puede ser usada como marcador de seguridad. La marca de agua difracta la radiación en una primera banda de longitudes de onda cuando se la mira desde un primer ángulo (por ejemplo, de frente a un sustrato que porte la marca de agua) y difracta la radiación en una segunda banda de longitudes de onda cuando se la mira desde un segundo ángulo (por ejemplo, de soslayo al sustrato). La radiación difractada en cada ángulo de visionado puede estar en el espectro visible o fuera del espectro visible. Por ejemplo, en el primer ángulo de visionado (θ de la ley de Bragg), la marca de agua aparece incolora (difracta la radiación fuera del espectro visible) o, en todo caso, no es detectada. La marca de agua puede ser vista alterando el ángulo de visionado (θ de la ley de Bragg), produciendo longitudes de onda de radiación difractada que son detectables en el espectro visible (como color) o detectables fuera del espectro visible. Una banda de longitudes de onda incoloras puede ser detectada si se preprograma un espectrofotómetro (u otro dispositivo para la detección de radiación) para detectar únicamente radiación de ciertas longitudes de onda.

Puede usarse una marca de agua que cambie de color con el ángulo de visionado similar a un holograma como marcador de seguridad. El usuario manipula el artículo que porta la marca de agua para confirmar la presencia y debido aspecto de la marca de agua. Puede usarse similarmente una marca de agua que cambie de mostrar color a ser incolora. Tales marcas de agua que realizan una difracción de Bragg en el espectro visible son particularmente aptas para hacer que los productos de consumo autentiquen el origen de los productos. Puede usarse una marca de agua que difracte la radiación exclusivamente fuera del espectro visible como huella dactilar óptica que autentique el sustrato al que está aplicada. Las marcas de agua que funcionan fuera del espectro visible no interferirían en el aspecto de un producto ni lo alterarían. En vez de ello, tales productos pueden ser sometidos a ensayo para que presenten una huella digital de radiación difractada para identificar el producto.

No se pretende que estos usos ejemplares de materiales difractivos de la radiación como marcas de agua sean limitantes. Además, los siguientes ejemplos son meramente ilustrativos de la presente invención y no se pretende que sean limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1: Matriz orgánica

Se preparó una composición orgánica curable por radiación ultravioleta por medio del siguiente procedimiento. Se añadió una mezcla de 50/50 de óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina y de 2-hidroxi-2-metil-propiofenona (0,3 g) de la Aldrich Chemical Company, Inc., de Milwaukee, Wisconsin, con agitación a 10 g de triacrilato propoxilado (3) de glicerilo de la Sartomer Company, Inc., de Exton, Pensilvania.

Ejemplo 2: Matriz orgánica con disolvente de hinchamiento

Se preparó una composición orgánica curable por radiación ultravioleta por medio del siguiente procedimiento. Se añadió una mezcla de 50/50 de óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina y de 2-hidroxi-2-metil-propiofenona (0,3 g) de la Aldrich Chemical Company, Inc., y 1,4 g de acetona, con agitación, a 10 g de triacrilato propoxilado (3) de glicerilo de la Sartomer Company, Inc.

Ejemplo 3: Matriz orgánica para el estampado en caliente

Se preparó una composición orgánica curable por radiación ultravioleta por medio del siguiente procedimiento. Se añadió una mezcla de 50/50 de óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina y de 2-hidroxi-2-metil-propiofenona (22,6 g) de la Aldrich Chemical Company, Inc., en 227 g de alcohol etílico, con agitación, a 170 g de acrilato de 2(2-etoxietoxi) de etilo, 85 g de CN968 (acrilato de uretano) y 85 g de CN966J75 (acrilato de uretano) mezclados con acrilato de isobornilo al 25%, todos de la Sartomer Company, Inc.

Ejemplo 4: Matriz orgánica para revestimiento

Se preparó una composición orgánica curable por radiación ultravioleta por medio del siguiente procedimiento. Se añadió una mezcla de 50/50 de óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina y de 2-hidroxi-2-metil-propiofenona (0,15 g) de la Aldrich Chemical Company, Inc., con agitación, a 5 g de diacrilato etoxilado (3) de bisfenol A, de la Sartomer Company, Inc.

Ejemplo 5: Matriz orgánica para producción de particulado

Se preparó una composición orgánica curable por radiación ultravioleta por medio del siguiente procedimiento. Se añadió una mezcla de 50/50 de óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina y de 2-hidroxi-2-metil-propiofenona (22,6 g) de la Aldrich Chemical Company, Inc., en 615 g de alcohol etílico, con agitación, a 549 g de triacrilato propoxilado (3) de glicerilo, 105,3 g tetraacrilato de pentaeritritol y 97,8 g de tetraacrilato etoxilado (5) de pentaeritritol, todos de la Sartomer Company, Inc.

Ejemplo 6: Partículas núcleo/envoltura

Se preparó una dispersión de partículas con núcleo de poliestireno-divinilbenceno y envoltura de dimetacrilato-divinilbenceno estireno-metacrilato de metilo-etilenglicol por medio del siguiente procedimiento. Se mezclaron 2,4 g de bicarbonato sódico de la Aldrich Chemical Company, Inc., con 2045 g de agua desionizada y se añadieron a una caldera de reacción de 4 litros dotada de termopar, manta calefactora, agitador, condensador de reflujo y entrada de nitrógeno. La mezcla fue asperjada con nitrógeno durante 40 minutos con agitación y luego cubierta con nitrógeno. Se añadió aerosol MA80-I (22,5 g en 205 g de agua desionizada), de Cytec Industries, Inc., a la mezcla con agitación, seguido por un aclarado con 24 g de agua desionizada. La mezcla fue calentada hasta aproximadamente 50°C usando una manta calefactora. Se añadió con agitación monómero de estireno (416,4), disponible en la Aldrich Chemical Company, Inc. La mezcla fue calentada hasta 60°C. Se añadió a la mezcla, con agitación, persulfato sódico, de la Aldrich Chemical Company, Inc. (6,2 g en 72 g de agua desionizada). La temperatura de la mezcla fue mantenida constante durante 40 minutos. Bajo agitación, se añadió divinilbenceno, de la Aldrich Chemical Company, Inc., (102,7 g) a la mezcla y la temperatura se mantuvo a aproximadamente 60°C durante 2,3 horas. Se añadió a la mezcla, con agitación, persulfato sódico, de la Aldrich Chemical Company, Inc., (4,6 g en 43,2 g de agua desionizada).

Se añadió una mezcla de estireno (103 g), metacrilato de metilo (268 g), dimetacrilato de etilenglicol (9 g) y divinilbenceno (7 g), todos disponibles en la Aldrich Chemical Company, Inc., a la mezcla de reacción con agitación. Se añadió Sipomer COPS-I (41,4 g de ácido 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfónico), de Rhodia, Inc., Cranbury, Nueva Jersey, a la mezcla de reacción con agitación. La temperatura de la mezcla se mantuvo a 60°C durante aproximadamente 4,2 horas. La dispersión polimérica resultante fue filtrada a través de un filtro de manga de cinco micrómetros. Este procedimiento se repitió una vez. Las dos dispersiones poliméricas resultantes fueron ultrafiltradas entonces usando un alojamiento de ultrafiltrado de 10 cm con una membrana de fluoruro de polivinilidina de 6,12 cm, ambos de PTI Advanced Filtration, Inc., Oxnard, California, y bombeadas usando una bomba peristáltica a un caudal de aproximadamente 170 ml por segundo. Se añadió agua desionizada (3002 g) a la dispersión después de que se hubiesen eliminado 3000 g de ultrafiltrado. Este intercambio se repitió varias veces hasta que 10388,7 g de ultrafiltrado hubieron sido reemplazados con 10379 g de agua desionizada. Acto seguido se eliminó ultrafiltrado adicional hasta que el contenido en sólidos de la mezcla fue el 44,1 por ciento en peso.

El material fue aplicado mediante una revestidora de boquilla de ranura de Frontier Industrial Technology, Inc., Towanda, Pensilvania, a un sustrato de tereftalato de polietileno (PET) y secado a 82,2°C durante 30 segundos hasta un espesor poroso en seco de aproximadamente 7 micrómetros. El producto resultante difractaba la luz a 552 nm, medidos con un espectrofotómetro Cary 500, de Varian, Inc.

Ejemplo 7: Partículas núcleo/envoltura

Se prepararon partículas con núcleo de poliestireno-divinilbenceno y envoltura de dimetacrilato-divinilbenceno estireno-metacrilato de metilo-etilenglicol mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 6, salvo que se usaron 23,5 g de aerosol MA80-I en lugar de 22,5 g. El material fue depositado sobre un sustrato de PET y difractaba la luz a 513 nm, medidos con un espectrofotómetro Cary 500, de Varian, Inc.

Ejemplo 8: Partículas núcleo/envoltura

Se prepararon partículas con núcleo de poliestireno-divinilbenceno y envoltura de dimetacrilato-divinilbenceno estireno-metacrilato de metilo-etilenglicol mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 6, salvo que se usaron 26,35 g de aerosol MA80-I en lugar de 22,5 g. El material fue depositado sobre un sustrato de PET y difractaba la luz a 413 nm, medidos con un espectrofotómetro Cary 500, de Varian, Inc.

Ejemplo 9: Partículas núcleo/envoltura

Se prepararon partículas con núcleo de poliestireno-divinilbenceno y envoltura de dimetacrilato-divinilbenceno estireno-metacrilato de metilo-etilenglicol mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 6, salvo que se usaron

24,0 g de aerosol MA80-I en lugar de 22,5 g. El material fue depositado sobre un sustrato de PET y difractaba la luz a 511 nm, medidos con un espectrofotómetro Cary 500, de Varian, Inc.

Ejemplo 10: Conjuntos de particulado núcleo/envoltura

5 Las partículas con núcleo de poliestireno-divinilbenceno y envoltura de dimetacrilato-divinilbenceno estireno-metacrilato de metilo-etilenglicol depositadas sobre un sustrato de PET fueron preparadas mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 6, salvo que se usaron 23,5 g de aerosol MA80-I en lugar de 22,5 g. El material fue depositado sobre un sustrato de PET y difractaba la luz a 520 nm, medidos con un espectrofotómetro Cary 500, de Varian, Inc.

10 Se aplicaron 1389 gramos del material matricial preparado en el Ejemplo 5 en el interior de los espacios intersticiales de las partículas porosas secadas sobre el sustrato de PET usando una revestidora de boquilla de ranura de Frontier Industrial Technology, Inc. Después de la aplicación, las muestras fueron secadas en un horno a 57,2°C durante 80 segundos y luego curadas por radiación ultravioleta usando una lámpara de mercurio de 100 W. Esto produjo películas flexibles transparentes que, cuando se veían a 0 grados, o paralelas al observador, tenían un color rojo. Cuando se las miraba con 45 grados o más con respecto al observador, las mismas películas eran de color verde.

15 Las películas fueron lavadas dos veces con una mezcla al 50/50 de agua desionizada y alcohol isopropílico y fueron sacadas del sustrato de PET usando un conjunto de cuchilla de aire de la Exair Corporation, Cincinnati, Ohio. El material fue recogido al vacío en una bolsa de recogida. El material fue molido en forma de polvo usando un molino ultracentrífugo de Retch GmbH & Co., Haan, Alemania. Se hizo pasar el polvo a través de un tamiz de acero inoxidable de 25 micrómetros y 20 micrómetros de Fisher Scientific International, Inc. Se recogió el polvo del tamiz de 20 micrómetros.

Ejemplo 11: Película de núcleo/envoltura para estampado en caliente

25 Se aplicó una mezcla, al 10% en peso, de poli(metacrilato de metilo) con un peso molecular medio de 120.000, disponible en la Aldrich Chemical Company, Inc., en acetona a una capa de soporte de PET de 0,0254 mm mediante una revestidora de boquilla de ranura de Frontier Industrial Technology, Inc. con un grosor de película de aproximadamente 250 nm. Acto seguido, el material fue secado en un horno a 65,6°C durante 40 segundos. A la película resultante de poli(metacrilato de metilo) se le depositó material del Ejemplo 9 por medio de una revestidora de boquilla de ranura y se secó a 85°C durante 40 segundos hasta un espesor poroso en seco de aproximadamente 7 micrómetros. Se aplicaron 580,6 gramos del material matricial preparado en el Ejemplo 3 en el interior de los espacios intersticiales de las partículas porosas secadas por medio de una revestidora de boquilla de ranura de Frontier Industrial Technology, Inc. Después de la aplicación, las muestras fueron secadas en un horno a 57,2°C durante 100 segundos y luego curadas por radiación ultravioleta usando una lámpara de mercurio de 100 W.

Ejemplo 12: Marca de agua monocromática con cambio del color

35 Se pusieron dos gotas del material matricial preparado en el Ejemplo 1 en la porción negra de un diagrama de opacidad de The Leneta Company, Mahwah, Nueva Jersey, que había sido ligeramente desgastado por lijado con un estropajo Scotch-Brite® muy fino (estropajo abrasivo disponible en 3M Corp., Minneapolis, Minnesota). Se colocó boca abajo sobre el diagrama de opacidad el material sobre el sustrato de PET preparado en el Ejemplo 6 para que las partículas con núcleo de poliestireno-divinilbenceno y envoltura de dimetacrilato-divinilbenceno estireno-metacrilato de metilo-etilenglicol en reposo en el material matricial curable del Ejemplo 1, con la cara no recubierta del sustrato de PET expuesta encima. Se usó un rodillo en la cara superior del sustrato de PET para extender el material matricial curable del Ejemplo 1 y a obligarlo a entrar en los espacios intersticiales de las partículas núcleo/envoltura del Ejemplo 6. A continuación, se colocó una máscara con una zona de imagen transparente sobre el sustrato de PET sobre el área del diagrama de opacidad que portaba los materiales tanto del Ejemplo 1 como del Ejemplo 6. La muestra fue curada entonces por radiación ultravioleta a través de la zona de imagen transparente usando una lámpara de mercurio de 100 W. Acto seguido, la máscara y el sustrato de PET que contenía las partículas fueron quitados del diagrama de opacidad y la muestra fue limpiada con alcohol isopropílico para eliminar el material no curado. Sobre diagrama de opacidad se formó una película que tenía la imagen correspondiente al área transparente de la máscara. Se aplicó un revestimiento protector transparente añadiendo a la imagen cuatro gotas del material matricial del Ejemplo 1. El material matricial fue cubierto entonces con un trozo de película de PET y fue extendido usando un rodillo. La muestra fue curada entonces por radiación ultravioleta usando una lámpara de mercurio de 100 W. La imagen resultante tenía un color rojo cobrizo cuando se la miraba en paralelo a con 0 grados con respecto al observador. La misma imagen tenía color verde cuando se la miraba con 45 grados o más con respecto al observador.

Ejemplo 13: Cambio cromático del color de la imagen a incoloro

55 Se preparó una muestra mediante el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 12, salvo que se usó el material del Ejemplo 8 en lugar del material del Ejemplo 6. La imagen resultante tenía color violeta cuando se la miraba en paralelo a a cero grados con respecto al observador. La misma imagen era incolora cuando se la miraba con 45 grados o más con respecto al observador.

Ejemplo 14: Cambio cromático del color de la imagen sobre un sustrato transparente

Se preparó una muestra mediante el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 12, salvo en que el diagrama de opacidad fue reemplazado con una película de 76,2 µm de tereftalato de polietileno (PET). La imagen resultante tenía un color rojo cobrizo cuando se la miraba en paralelo a con 0 grados con respecto al observador. La misma imagen era verde cuando se la miraba con 45 grados o más con respecto al observador. La intensidad percibida del color aumentaba mucho cuando la película que contenía la imagen era colocada sobre un objeto oscuro.

Ejemplo 15: Cambio cromático de múltiples colores

Se preparó una muestra mediante el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 12, excluyendo el revestimiento protector transparente. Este procedimiento se repitió dos veces. El primer procedimiento repetido tenía material del Ejemplo 8 en lugar de material del Ejemplo 6 y fue usado con una segunda máscara de imagen. El segundo procedimiento repetido tenía material del Ejemplo 7 y fue usado con una tercera máscara de imagen. Se aplicó un revestimiento protector transparente añadiendo a la imagen cuatro gotas del material matricial del Ejemplo 1. El material matricial fue cubierto entonces con un trozo de película de PET y fue extendido usando un rodillo. La muestra fue curada entonces por radiación ultravioleta usando una lámpara de mercurio de 100 W. La imagen resultante tenía un color rojo cobrizo cuando se la miraba en paralelo a con 0 grados con respecto al observador. La misma imagen tenía color verde cuando se la miraba con 45 grados o más con respecto al observador. La imagen también contenía una zona que era de color violeta cuando se la miraba en paralelo o con 0 grados con respecto al observador e incolora cuando se la miraba con 45 grados o más con respecto al observador. También había una zona en la imagen que era verde cuando se la miraba en paralelo o con 0 grados con respecto al observador y azul cuando se la miraba con 45 grados o más con respecto al observador.

Ejemplo 16: Cambio cromático por hinchamiento por el disolvente

Se preparó una muestra mediante el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 13, salvo que, en algunas porciones de la imagen, se usó el material matricial del Ejemplo 2 en lugar del material matricial del Ejemplo 1. Las porciones de la imagen que fueron formadas con el material matricial del Ejemplo 1 tenían color violeta cuando se las miraba en paralelo o con 0 grados con respecto al observador. La misma imagen era incolora cuando se la miraba con 45 grados o más con respecto al observador. Las porciones de la imagen que fueron formadas con el material matricial del Ejemplo 2 tenían color azul cuando se las miraba en paralelo o con 0 grados con respecto al observador. La misma imagen era violeta cuando se la miraba con 45 grados o más con respecto al observador.

Ejemplo 17: Cambio cromático por diferencia del índice de refracción

Se preparó una muestra mediante el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 12, salvo que, en algunas porciones de la imagen, se usó el material matricial del Ejemplo 4 en lugar del material matricial del Ejemplo 1. Las porciones de la imagen transparente que fueron formadas con el material matricial del Ejemplo 1 tenían un color rojo cobrizo cuando se las miraba en paralelo o con 0 grados con respecto al observador. La misma imagen era verde cuando se la miraba con 45 grados o más con respecto al observador. Las porciones resultantes de la imagen transparente que fueron formadas con el material matricial del Ejemplo 4 tenía color rojo cuando se las miraba en paralelo o con 0 grados con respecto al observador. La misma imagen era verde cuando se la miraba con 45 grados o más con respecto al observador.

Ejemplo 18: Estampado en caliente

Se aplicó un adhesivo de base acuosa de PPG Industries, Inc. al material preparado en el Ejemplo 11, con un grosor de película de aproximadamente 7 micrómetros y se secó durante 3 minutos a 65,6°C. El material fue colocado con el adhesivo boca abajo sobre una porción negra de un diagrama de opacidad de The Leneta Company y fue estampado en caliente a 121,1 – 148,9°C usando una máquina de estampado en caliente Modelo 55 de la Kwikprint Mfg. Co., Inc., Jacksonville, Florida. La imagen resultante tenía un color rojo cobrizo cuando se la miraba en paralelo o con 0 grados con respecto al observador. La misma imagen era verde cuando se la miraba con 45 grados o más con respecto al observador.

Ejemplo 19: Serigrafiado

Se introdujo por agitación material del Ejemplo 10 (5 g) en 20 g de un medio transparente de serigrafiado (Golden nº 3690-6), de Golden Artist Colors, Inc., Nueva Berlín, Nueva York. La mezcla fue pasada por una pantalla de seda a papel negro Mi-Teintes®, de Canson, Inc., S. Hadley, Massachusetts usando un juego de bastidor de pantalla de seda y un juego de diazofotoemulsión de Speedball Art Products Company, Statesville, Carolina del Norte. Se dejó que la imagen resultante secase al aire durante 30 minutos y, a continuación, fue recubierta con revestimiento acrílico resistente a los rayos UV, del Krylon Products Group, Cleveland, Ohio. La imagen resultante tenía un color rojo cobrizo cuando se la miraba en paralelo o con 0 grados con respecto al observador. La misma imagen tenía color verde cuando se la miraba con 45 grados o más con respecto al observador.

55

Ejemplo 20: Escritura a mano

5 Se introdujo por agitación material del Ejemplo 10 (0,2 g) en 2,5 gramos de licuador de tinta Tria™, de Letraset, Ltd., Kent, Inglaterra. La mezcla fue transferida al depósito de tinta de una pluma Rapidograph® con punta de 0,8 mm del KOH-I-NOOR® Professional Products Group, Leeds, Massachusetts. Se formó a mano una imagen en un diagrama de opacidad de The Leneta Company, Mahwah, Nueva Jersey, usando la pluma. La imagen tenía un color rojo cobrizo cuando se la miraba en paralelo o con 0 grados con respecto al observador. La misma imagen tenía color verde cuando se la miraba con 45 grados o más con respecto al observador.

10 Aunque en lo que antecede se han descrito realizaciones particulares de la presente invención con fines de ilustración, resultará evidente para los expertos en la técnica que pueden realizarse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención tal como está definida en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de marcado de un artículo con una marca de agua de radiación que comprende:
 - 5 aplicar un conjunto periódico ordenado de partículas a un artículo en una configuración que marque el artículo, difractando el conjunto la radiación con una longitud de onda detectable y manteniendo el conjunto periódico ordenado dentro de una matriz.
2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que la marca de agua aparece en un ángulo de visionado y desaparece en otro ángulo de visionado.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el conjunto tiene la forma de una película, en el que la película se produce sobre el artículo o produciéndose la película por separado del artículo y siendo aplicada al artículo.
- 10 4. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el conjunto tiene la forma de un particulado, en el que el conjunto de particulado es, preferentemente, una composición de revestimiento para ser aplicada al artículo.
5. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que las partículas comprenden poliestireno, poliuretano, polímero acrílico, polímero alquídico, poliéster, polímero con contenido de siloxano, polisulfuro, polímero con contenido de epoxi y/o polímero derivado de un polímero que contiene epoxi y en el que la matriz comprende un material seleccionado del grupo que consiste en poliuretano, polímero acrílico, polímero alquídico, poliéster, polímero con contenido de siloxano, polisulfuro, polímero con contenido de epoxi y/o polímero derivado de un polímero que contiene epoxi.
- 15 6. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el conjunto comprende partículas núcleo-envoltura recibidas dentro de la matriz.
- 20 7. El procedimiento de la reivindicación 6 en el que los núcleos de las partículas comprenden poliestireno, poliuretano, polímero acrílico, polímero alquídico, poliéster, polímero con contenido de siloxano, polisulfuro, polímero con contenido de epoxi y/o polímero derivado de un polímero que contiene epoxi y en el que las envolturas comprenden un material seleccionado del grupo que consiste en poliuretano, polímero acrílico, polímero alquídico, poliéster, polímero con contenido de siloxano, polisulfuro, polímero con contenido de epoxi y/o polímero derivado de un polímero que contiene epoxi.
- 25 8. El procedimiento de la reivindicación 7 en el que la matriz comprende, además, un material inorgánico.
9. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende:
 - a) aplicar un conjunto periódico de partículas sobre el artículo en una configuración de una imagen; recubrir el conjunto de partículas con una composición matricial; y
 - 30 fijar el conjunto de partículas recubierto de tal manera que la imagen sea detectable tras la difracción de la radiación por el conjunto fijado, o
 - b) aplicar al menos una composición matricial al artículo en una configuración de una imagen; formar un conjunto periódico de partículas;
 - 35 embeber el conjunto de partículas dentro de la composición matricial para recubrir las partículas; y fijar el conjunto de partículas recubierto de tal manera que la imagen sea detectable tras la difracción de la radiación por el conjunto fijado.
10. El procedimiento de la reivindicación 9, alternativa a), en el que las partículas son partículas núcleo-envoltura, siendo los núcleos sustancialmente no hinchables y siendo las envolturas no formadoras de película, comprendiendo además el procedimiento las etapas de:
 - 40 – hinchar las envolturas difundiendo monómeros polimerizables de la matriz en las envolturas; y
 - fijar al menos una porción del conjunto recubierto de las partículas núcleo-envoltura, de tal modo que la porción fijada difracte radiación a una longitud de onda deseada.
11. El procedimiento de la reivindicación 10 en el que la etapa de fijación comprende el reticulado de los monómeros de la matriz en las envolturas.
- 45 12. El procedimiento de la reivindicación 11 en el que la etapa de fijación comprende el curado por radiación de los monómeros de la matriz a través de una máscara para fijar una primera porción del conjunto recubierto.
13. El procedimiento de la reivindicación 12 que, además, comprende el curado por radiación de los monómeros de la matriz a través de otra máscara para fijar una segunda porción del conjunto recubierto, de tal modo que las porciones fijadas primera y segunda del conjunto difracten diferentes longitudes de onda de radiación.
- 50 14. El procedimiento de la reivindicación 9 en el que una porción del conjunto está recubierta con una primera composición matricial y otra porción del conjunto está recubierta con una segunda composición matricial, de

modo que (i) la diferencia en el índice de refracción entre las partículas y la matriz difiera en cada porción o (ii) el índice efectivo de refracción del conjunto recubierto difiera en cada porción o (iii) ambos.

15. Un artículo producido según el procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 9.

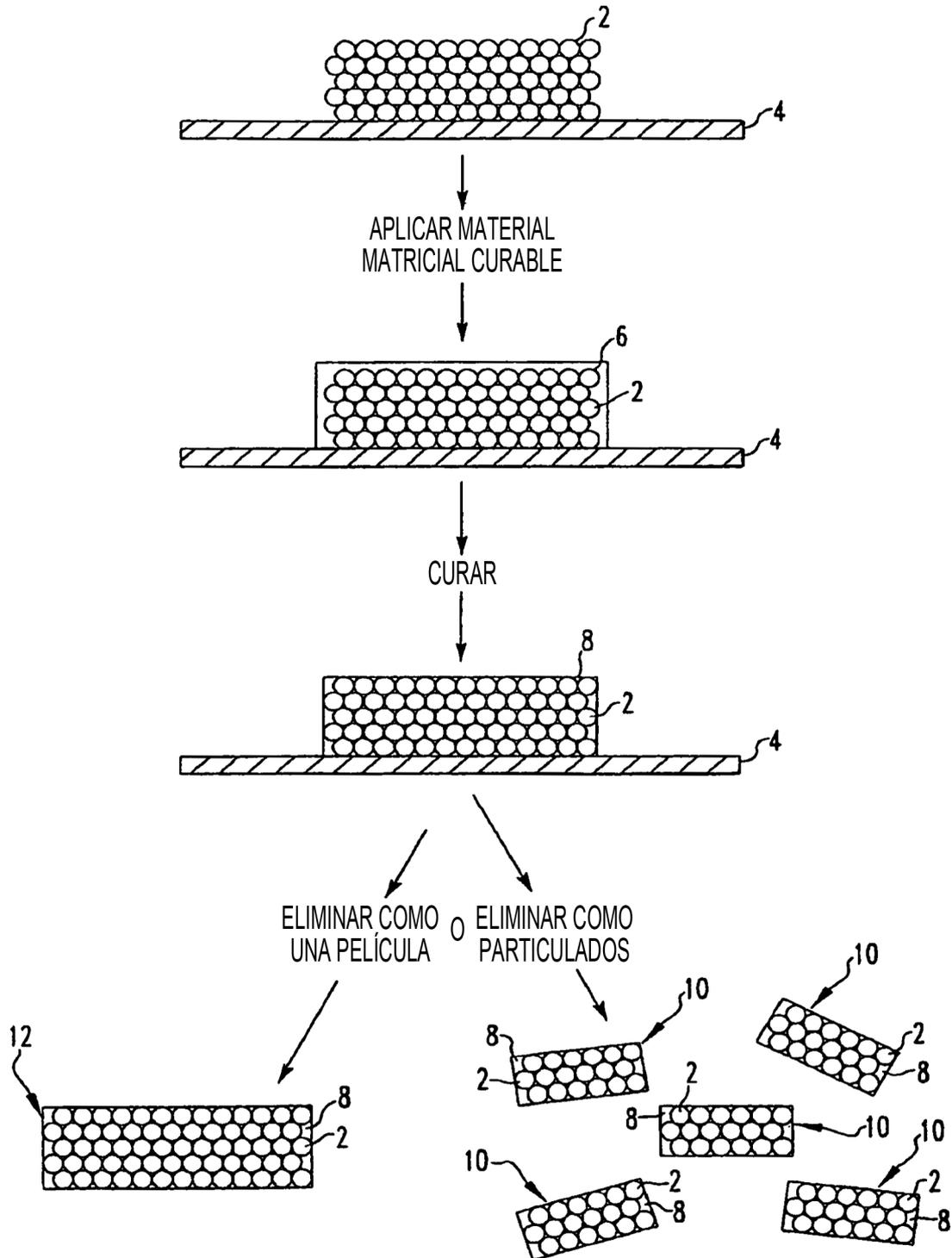


FIG.1

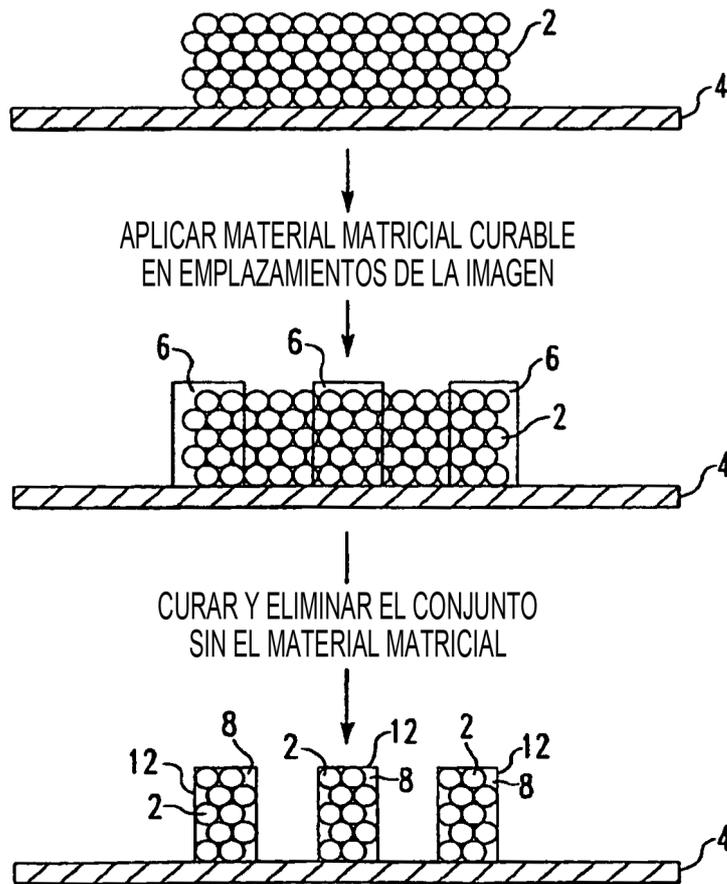


FIG. 2

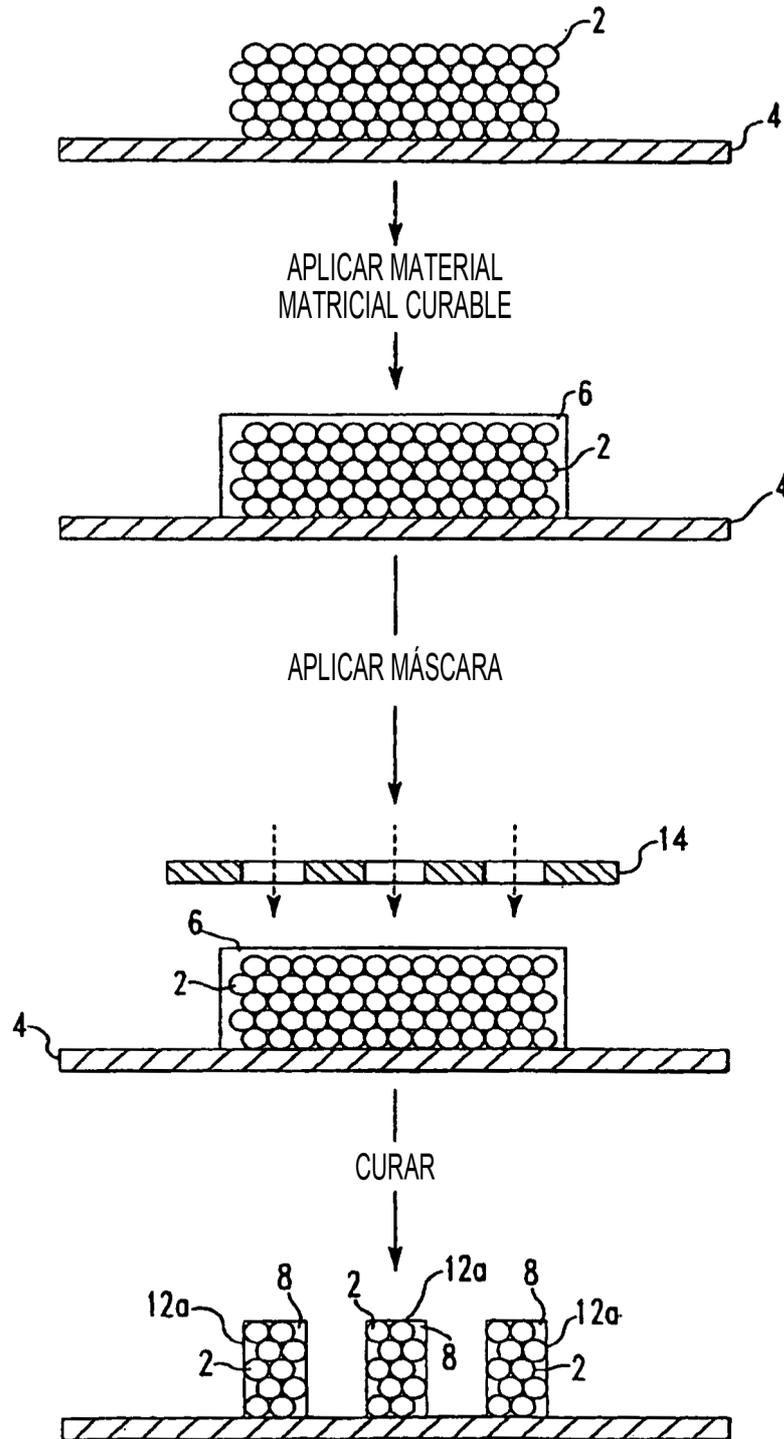


FIG. 3

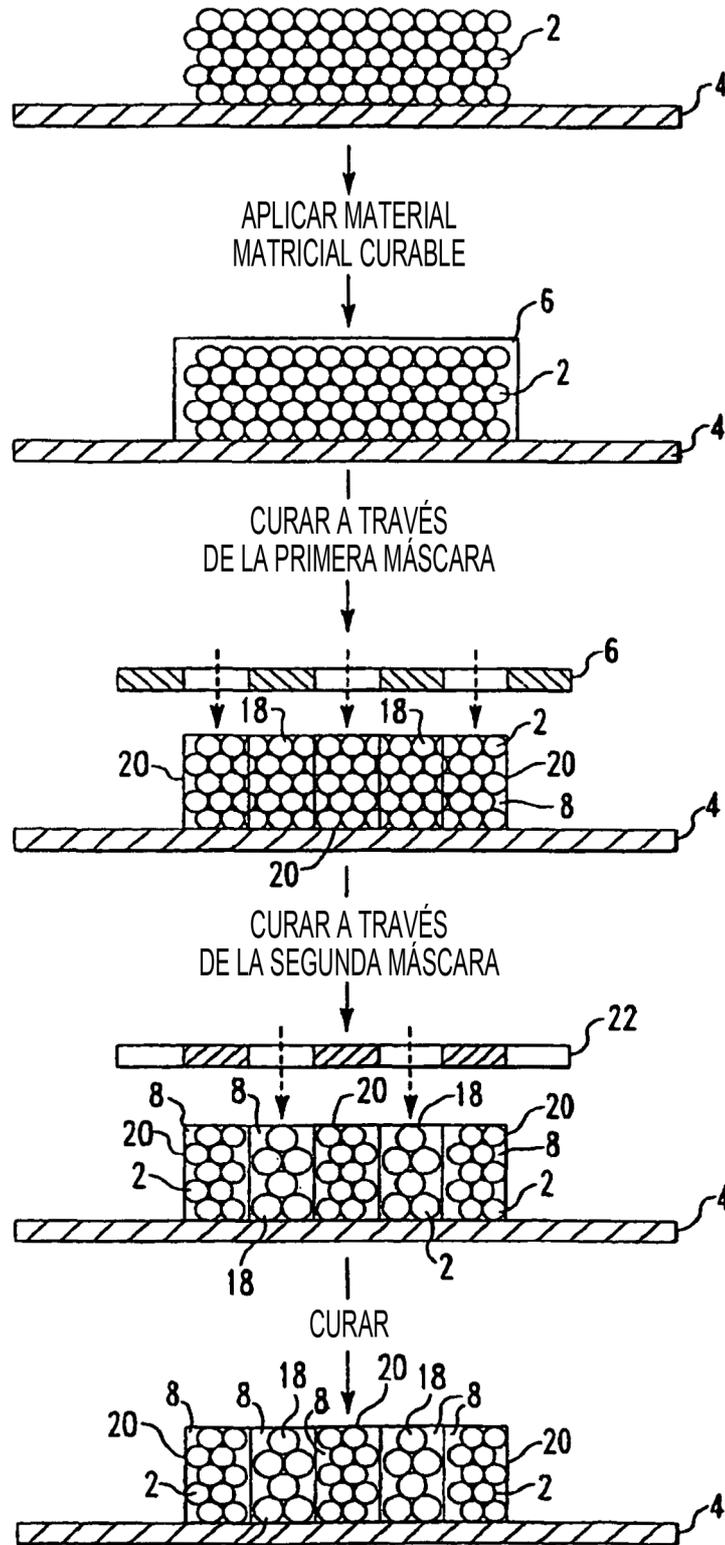


FIG. 4

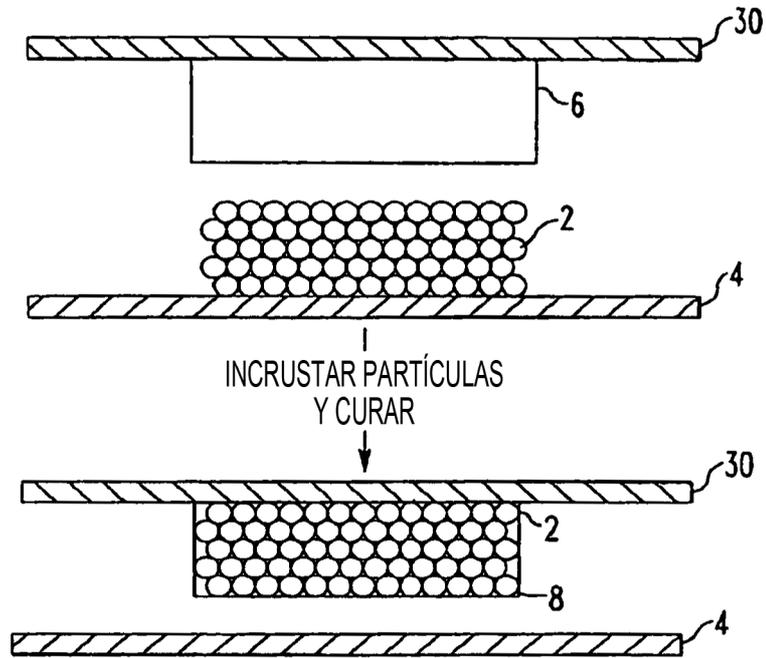


FIG. 5

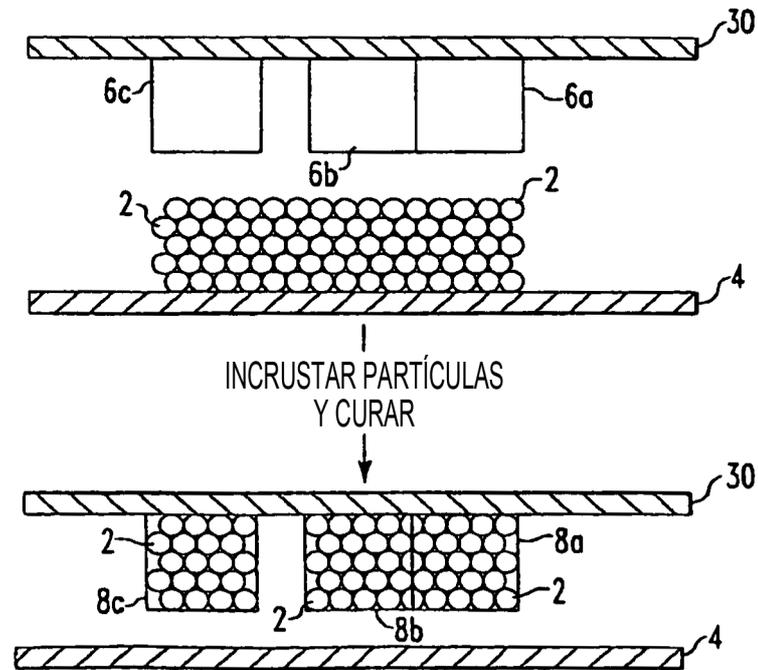


FIG. 6