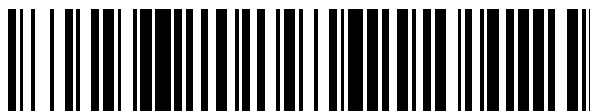


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 356**

51 Int. Cl.:

**B42D 15/00** (2006.01)

**G07D 7/12** (2006.01)

**G01N 21/65** (2006.01)

**B42D 25/29** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2012 E 12725021 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015 EP 2714419**

54 Título: **Uso de marcadores Raman para autenticación de documentos de seguridad**

30 Prioridad:

**02.06.2011 EP 11382183**

**03.08.2011 US 201161514688 P**

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

**06.11.2015**

73 Titular/es:

**FÁBRICA NACIONAL DE MONEDA Y TIMBRE -  
REAL CASA DE LA MONEDA (50.0%)**

**C/ Jorge Juan 106**

**28009 Madrid, ES y**

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ROMERO FANEGO, JUAN JOSÉ;**

**GARCÍA JUEZ, VICENTE;**

**FERNÁNDEZ LOZANO, JOSÉ FRANCISCO;**

**GAMO ARANDA, JAVIER;**

**RODRÍGUEZ BARBERO, MIGUEL ÁNGEL;**

**RUIZ QUEVEDO, ANDRÉS y**

**LORITE VILLALBA, ISRAEL**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 550 356 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**

Uso de marcadores Raman para autenticación de documentos de seguridad

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones de seguridad no desactivables que se pueden usar como portadores de características de autenticación o anti-falsificación en documentos o artículos de seguridad.

**10 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 se incorporan a los documentos requieren del empleo de herramientas especiales para su detección. Estas herramientas incluyen métodos espectroscópicos, tales como espectroscopía de absorción UV-VIS, espectroscopía de emisión de fluorescencia, espectroscopía de IR o 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 tiene 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 se ha descrito como método de detección adecuado para la autenticación de documentos. El efecto Raman se basa en una dispersión inelástica de un fotón producida 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 necesario 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 utilizada en la industria química y farmacéutica. No obstante, no todos los materiales presentan efecto Raman. En particular, los metales y algunos 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 micrómetros. 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 el documento 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, se sabe en el estado de la técnica que los materiales en forma de nanopartículas tienen unas propiedades diferentes de aquellas que muestran en material grande (en tamaños mayores, superiores a un micrómetro). 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 partícula diferente, presenta un espectro muy similar al anterior pero desplazado en frecuencias, de manera que es fácil distinguir ambos materiales.

65

El documento WO2010/135351 describe nanopartículas que comprenden un núcleo constituido por un marcador activo y una cubierta metálica. Estas nanopartículas pueden actuar como marcadores ópticos que son útiles para identificar o cuantificar sustancias u objetos, y encuentran aplicaciones como medida de seguridad para evitar la falsificación de documentos, serialización, trazabilidad, etc. Los materiales empleados como marcadores incluyen compuestos poliaromáticos conjugados, porfirinas, ftalocianinas, óxidos metálicos y líquidos iónicos. Los documentos US2007/165209 y US2006/038979 se refieren a un método para proporcionar un elemento de seguridad para documentos, en particular billetes, que comprende aplicar un marcador a una porción del documento, donde dicho marcador comprende una nanopartícula metálica, una molécula activa a Raman asociada en la superficie de la nanopartícula y un encapsulante rodeando dicha nanopartícula. El marcador mencionado se puede aplicar 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 para duplicarlos.

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

El documento WO 97/39428 A1 divulga las características del preámbulo de la reivindicación 1.

### Breve descripción de la invención

Los autores de la presente invención han observado que el espectro Raman de las nanopartículas de un material orgánico o inorgánico se modifica al variar el estado de aglomeración de las mismas. Cuando las nanopartículas están 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 se asocie con un espectro Raman particular y único.

Dado que resulta muy complicado determinar si las nanopartículas se encuentran de forma dispersa o formando aglomerados de un tamaño controlado, se proporciona 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 caracterizado 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 amplitud de los mismos que resultan ser fácilmente distinguibles.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención 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, está en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, donde dichos aglomerados tienen un tamaño menor de 2 micrómetros, para preparar o marcar un documento, artículo o elemento de seguridad.

Los, al menos, dos tipos de nanopartículas usados en la presente invención 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 condicionados a que estén en estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas.

En un segundo aspecto, la invención se refiere 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 micrómetros.

5 En un tercer aspecto, la invención se refiere 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:

- 10 (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,

15 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

20 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).

25 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 micrómetros.

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

- 35 - un posicionador donde se coloca el documento, artículo o elemento de seguridad;  
 - un conjunto de lentes que permite enfocar 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

40 La figura 1 muestra el esquema de un espectro Raman

La figura 2 muestra los espectros Raman de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aisladas y dispersas (AlCo1), de aglomerados de cien nanopartículas (AlCo100) y de aglomerados de miles de nanopartículas en su estado natural ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).

45 La figura 3 muestra la variación de la posición (a) y la amplitud (b) del pico Raman principal del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en función del estado de aglomeración del mismo.

La figura 4 muestra el espectro Raman correspondiente a una mezcla 1:1 en peso de nanopartículas aisladas, dispersas y aglomerados de 100 nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### 50 Descripción detallada de la invención

55 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 marcaje muy seguro, dado que sólo se puede confirmar 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.

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

65

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 micrómetros, 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 micrómetro, es decir, su tamaño medio se encuentra comprendido entre 1 y 999 nm. Las nanopartículas pueden tener una morfología esférica, laminar o fibrosa, siendo su principal característica que, al menos, una de sus dimensiones sea nanométrica, es decir inferior a un micrómetro, preferiblemente menor de 100 nm, más preferiblemente menor de 50 nm, aún más preferiblemente 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 tengan un tamaño menor de 2 micrómetros.

El término “tipo de nanopartículas” se refiere a un grupo 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 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 estén formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas.

Preferiblemente, 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 estén 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 están dispersas, es decir, nanopartículas aisladas que no están en contacto directo entre sí por interacciones físicas o químicas. Dicho estado de dispersión proporciona un espectro Raman único para 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, que siempre comprende entre 2 y 500, que se están unidas por procesos físicos, es decir, sin que se produzcan reacciones químicas entre ellas. El tamaño de los aglomerados resultantes de dicha asociación es inferior a 2 micrómetros, 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, uno de los cuales se encuentra en estado disperso y el otro formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, o bien ambos 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 preferida, uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas está 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 (conocida como 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 (conocidas como composiciones de seguridad).

Por tanto, mediante 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.

65

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

- 5 - una composición que comprende dos tipos de nanopartículas, donde dichas nanopartículas están en estado de dispersión o en el mismo estado de aglomeración, tienen 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;
- 10 - 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 están en un 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 están en un estado disperso o en el mismo estado de aglomeración, tienen el mismo tamaño de nanopartícula y misma forma de nanopartícula, pero tienen diferente composición química;
- 15 - 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 tienen diferente estado de dispersión o de aglomeración;
- 20 - 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 están en un estado de dispersión o en el mismo estado de aglomeración, pero presentan diferente estructura cristalina,

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

30 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.

35 Los materiales formados por las nanopartículas empleadas en la invención se caracterizan por presentar un espectro Raman bien definido, que está determinado tanto por su composición, estructura cristalina, forma y tamaño, como por su estado de dispersión o de aglomeración.

40 En una realización particular, el material formado por las nanopartículas de la composición de la invención se selecciona de silicio, óxidos metálicos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, silicatos, boratos, aluminatos, polímeros termoestables, polímeros termoplásticos y resinas poliméricas. Preferiblemente, el material se selecciona de silicio y óxidos metálicos, más preferentemente  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{X}(\text{WO}_3)_4$  o  $\text{XNbO}_3$ , donde X pueden ser elementos alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición o lantánidos.

45 Las nanopartículas utilizadas en la composición de la invención se pueden sintetizar por distintos métodos convencionales en este tipo de procesos conocidos por el experto en la materia, e incluyen métodos cerámicos, métodos 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, tensioactivos 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 a partir materiales grandes.

50 Según 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.

55 En una forma de realización preferida, las nanopartículas de la invención, ya sea de forma dispersa o formando aglomerados de un número particular y controlado de nanopartículas de entre 2 y 500, se depositan sobre un sustrato o sobre partículas soporte de mayor tamaño, es decir, de un rango superior al nanométrico. Las partículas o sustratos soporte sobre los que se depositan las nanopartículas deben ser químicamente inertes, incapaces de reaccionar con las mencionadas nanopartículas. Además, dichas partículas o sustratos deben estar constituidos por materiales que no presentan señal Raman en las mismas frecuencias que las nanopartículas.

60 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 añaden 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.

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

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

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

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

25 En una realización preferida de la invención, los, al menos, dos tipos de nanopartículas, tienen la misma composición química, la misma estructura cristalina, el mismo tamaño de nanopartícula y la misma forma de nanopartícula, pero diferente estado de aglomeración.

30 En una realización aún más preferida, los, al menos, dos tipos de nanopartículas tienen 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 está en estado disperso, y el otro de los, al menos, dos tipos de nanopartículas está formando aglomerados que comprenden entre 2 y 500 nanopartículas, más preferiblemente entre 10 y 100 nanopartículas.

35 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 un estado disperso y el otro en un estado de aglomeración específico, supone un aumento significativo en la seguridad del sistema. Dado que el espectro Raman es único y sólo puede darse para una combinación específica de, al menos, dos tipos de  
40 nanopartículas con distinto estado de aglomeración/dispersión, dicha combinación se puede considerar como un buen marcador de seguridad.

Un posible método de marcaje de documentos de seguridad es la impresión en los mismos de imágenes especiales, como las cenefas en los billetes de dólar, o códigos de barras, que supongan un determinado código. Una mejora  
45 sustancial de estas impresiones es emplear para ello tintas invisibles, tal 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 hacer una de estas imágenes invisibles o códigos de barras, hay 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  
50 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.

55 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,  
60 conocida la presencia de esta imagen o código de barras, determinar las características del material con el que estos está hecho.

Documentos, artículos y elementos de seguridad

65

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.

5 Según la presente invención, el término elemento de seguridad se refiere a un elemento que se integra en un documento o artículo de seguridad con el fin de autentificarlo. El elemento de seguridad puede estar integrado en el artículo o documento de seguridad en su masa (como por ejemplo masa de papel, hilos de seguridad, fibras de seguridad, filligranas, efectos táctiles, tiras celulósicas, tablas 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 habitualmente utilizados).

10 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.

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

20 Según una realización particular, el elemento de seguridad se selecciona, por ejemplo, de papel de seguridad, hilos de seguridad, fibras de seguridad, tintas de seguridad, filigranas, efectos táctiles, tiras celulósicas, tablas, hologramas, pigmentos o sustancias de seguridad, láminas plásticas y sustratos poliméricos.

25 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.

30 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, preferiblemente fibras de algodón, de manera que se proporcionan 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, que a su vez se incorporan a la formulación de una tinta, dando lugar así a tintas de seguridad.

35 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.

40 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 tienen la misma composición química pero tienen diferente estructura cristalina, diferente tamaño de nanopartícula, diferente forma de nanopartícula y/o diferente estado de dispersión o de aglomeración.

50 Preferiblemente, 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 están en estado disperso y en la otra de las, al menos, dos tintas, las nanopartículas están formando aglomerados de un tamaño controlado de entre 2 y 500 nanopartículas.

55 Si las nanopartículas 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 detectable únicamente empleando un equipo Raman adecuado.

60 En el caso particular de utilizar tintas, el elemento de seguridad está formado no sólo por un material con propiedades bien definidas en cuanto a que presenta un espectro Raman específico, sino también por un código particular, 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 el último se encuentra localizado en una región bien definida del documento de seguridad.



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

5 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.

10 Según la presente invención, el término artículo o documento de seguridad se refiere a los que tienen 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 contienen medios o dispositivos de identificación, autenticación o anti-falsificación. Preferiblemente, los documentos o artículos de seguridad se seleccionan de documentos de  
15 identificación, tal como tarjetas de identificación, pasaportes, permisos y similares, y documentos de valor, tal como billetes, cheques, sellos, certificados y similares.

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

- 25
- (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.

30 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.

35 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.

40 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 fundamentalmente sensible a la región superficial, se prefiere su incorporación en la superficie del documento como holograma o hilo de seguridad grabado, o formando parte del pegamento o laca. También se puede incorporar en películas poliméricas, tal como por ejemplo películas de alcohol polivinílico, que pueden recubrir el artículo o documento de seguridad. Asimismo, la combinación se puede incorporar en las tintas empleadas para la impresión del documento de seguridad, pudiendo formar parte imperceptible de imágenes, figuras, leyendas, códigos de barras  
45 o elementos de marcaje táctil.

50 El depósito 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 sección del papel, dado que las micropartículas o el sustrato, por su mayor tamaño, se retienen en la masa de papel junto con las nanopartículas depositadas en su superficie.

55 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 elegidas.

60 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, preferiblemente fibras de algodón, de manera que se proporcionan 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 las últimas 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.

65 Las combinaciones de nanopartículas de la invención tienen 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, preferiblemente inferior al 1 % en peso, y superior al 0,005 % en peso del peso total del documento o artículo de seguridad. Esta baja concentración dificulta la identificación composicional por técnicas usadas tal como 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 particulares, que están en un 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 a Raman empleados, que se caracterizan 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 momento particular, o para un valor particular o una finalidad particular, o por un organismo particular, haciendo por lo tanto localizables 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 eléctricos, magnéticos, luminosos o térmicos. De esta forma, es imposible que un documento de seguridad se pueda falsificar por no tener 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 insoluble, 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 en ocasiones se pueden recubrir con capas de materiales inertes, tales como alúmina, vidrios, silicatos, u otros materiales óxidos para protegerlos del medio ambiente. Igualmente, las nanopartículas también se podrían recubrir con polímeros u otros materiales orgánicos, para mejorar su adherencia a las fibras del papel o para su mejor transmisión 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 marcar eficazmente artículos o documentos de seguridad, presentando un sistema de codificación seguro basado en la combinación intencionada de nanopartículas de materiales en un estado disperso o con un estado de aglomeración particular, 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 tienen una respuesta codificada que requiere el empleo de un sistema de detección diseñado para tal fin.

#### 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 un 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 un 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 un 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 el último, en particular por el marcador o composición de seguridad 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, tiene un estado de aglomeración predeterminado, 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 disperso o en un estado de aglomeración específico.

5 En el caso más sencillo posible, en el que sólo haya un modo de vibración en el material, se obtiene el pico láser a una longitud de onda particular, 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 representa en la Figura 1.

10 En esta figura, el pico de intensidad proveniente del haz láser se localiza en el centro de la imagen. A ambos lados del pico láser, se observan dos conjuntos de picos. Estos picos están desplazados del pico láser 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 masa, es decir, el choque del haz láser con la masa produce vibraciones en el material y por ello el láser dispersado tiene una energía mayor, 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.

20 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 está en un estado disperso o tiene un estado de aglomeración controlado y predeterminado para cada uno de ellos, se hace incidir sobre él, o sobre una zona concreta del mismo donde se localice dicha combinación, un haz de luz láser monocromática, y se mide su espectro Raman. Dicho espectro Raman es único y particular para la combinación de los, al menos, dos tipos de nanopartículas contenida en dicho documento o artículo de seguridad, y en particular para el estado disperso o para el 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.

30 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:

- 35 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, está en un estado disperso o tiene un estado de aglomeración predeterminado.

45 La autenticidad del documento o artículo de seguridad se confirma tras verificar si el espectro Raman obtenido en la etapa b) coincide con el espectro Raman de referencia del marcador de seguridad, o si está dentro de unos límites preestablecidos. 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 preestablecidos.

50 Según 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

55 Para la obtención del espectro Raman, se puede utilizar un sistema de detección que comprende una fuente de radiación monocromática, tal como por ejemplo un láser de Nd:YAG plegado 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, es necesario emplear filtros que permitan bloquear la radiación láser. Además, el sistema de detección comprende un monocromador, para recoger la intensidad de las señales Raman a distintas frecuencias o longitudes de onda, así como un sistema óptico adecuado.

60 En una realización particular, el sistema de detección para detectar el espectro Raman es compacto, asegurando 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 una lente de microscopio, y se recoge la señal dispersada usando el mismo objetivo. Usando un objetivo de microscopio de pocos aumentos (5x o 10x) se puede medir el espectro Raman de una región de, aproximadamente, 1 mm de diámetro. Esta forma para obtener el espectro Raman es adecuada para los casos en los que las nanopartículas están localizadas en una región específica del documento o artículo de

seguridad. En el caso de que dichas nanopartículas no estén localizadas en una región específica, se puede incluir un sistema de desplazamiento sobre dicho documento o artículo de seguridad, de manera que se puedan localizar las nanopartículas dispuestas al azar sobre el mismo.

5 En una forma de realización preferida, el sistema de detección para detectar el espectro Raman comprende un detector multicanal. Este tipo de detectores permite obtener el espectro Raman solo una vez, evitando así que se tenga que hacer un barrido de frecuencias o longitud de onda a lo largo del tiempo, lo que facilita la revisión del espectro Raman, localizando los picos Raman requeridos en tiempos muy cortos. Por tanto, el empleo de este tipo de detectores permite autenticar documentos de seguridad a altas velocidades.

10 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:

- 15 - un posicionador donde se coloca el documento, artículo o elemento de seguridad;
- un conjunto de lentes que permite enfocar la luz láser incidente sobre la parte del documento, artículo o elemento que se va a 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.

20 En una forma de realización preferida, el detector multicanal es un detector conocido comúnmente como 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.

25 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 enfoque, 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

35 Ejemplo 1. Uso de una combinación de nanopartículas dispersas de mullita y molibdato de bismuto aglomerado como marcadores de seguridad aplicados sobre la superficie en papel de seguridad para imprimir billetes de curso legal.

Características de la suspensión de nanopartículas:

40 Nanopartículas de mullita con forma acicular de 50 nm de diámetro y 300 nm de longitud. Las nanopartículas están dispersas. Las nanopartículas se caracterizan con un pico Raman a  $970\text{ cm}^{-1}$ .  
 Nanopartículas de molibdato de bismuto con morfología esférica y 20 nm de diámetro en un estado de aglomeración de 200 nm caracterizadas con dos picos Raman a  $712$  y  $846\text{ cm}^{-1}$ .  
 45 La suspensión acuosa de nanopartículas posee un contenido en sólidos del 15% en peso en el que el 5% en peso son nanopartículas de mullita y el 10 % en peso son nanopartículas de molibdato de bismuto.

Material: Se usa una máquina de impresión de huecograbado fabricada por Panday-Graph, un cilindro de huecograbado fabricado por Ziraba, papel fibroso basado en celulosa natural fabricado en una máquina de papel de forma redonda en la Fábrica Nacional de Moneda y Timbre (FNMT), barniz de larga duración y entrecruzador fabricados por Sicpa y una dispersión de nanopartículas de mullita y molibdato de bismuto en solución acuosa.

Características de las instalaciones y materiales usados:

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

Temperatura de túnel de secado:  $145^{\circ}\text{C}$

Velocidad de máquina: 90 m/min

Velocidad de aspiración: 2500 rpm

Velocidad de soplado: 2400 rpm

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

Condiciones del cilindro de huecograbado

Tipo de grabado: químico

Delineado: 60 líneas/cm

65 Profundidad de alveolo: 54 micrómetros

Tablero: 910 mm

Diámetro: 200 mm

Condiciones del barniz y entrecruzador:

- 5      Nombre comercial del barniz: Primer 803696W  
 Nombre comercial del entrecruzador: Primer Aditivo 370010  
 Viscosidad del barniz tras añadir el entrecruzador: 20 s CP4  
 Viscosidad del barniz para aplicación: 18 s CP4

Características del papel:

- 10      Composición fibrosa: 100% celulosa  
 Gramaje: 90 g/m<sup>2</sup>  
 Gramaje tras el proceso de barnizado: 96 g/m<sup>2</sup>  
 Espesor: 115 micrómetros  
 15      Lisura Bendtsen en la cara del fieltro: < 700 ml/min  
 Lisura Bendtsen en la cara de la tela: < 800 ml/min  
 Porosidad Bendtsen: < 20 ml/min  
 Porosidad Bendtsen tras plegar: <140 ml/min  
 Valor Cobb: 40 – 70 g/cm<sup>2</sup>  
 Cenizas: < 3%  
 20      Opacidad: 84%

- 25      Método de realización: Una vez puesta en marcha la máquina de impresión hasta alcanzar las condiciones de máquina establecidas, el cilindro de huecograbado se coloca, la bobina de papel se coloca en el eje desbobinador y la banda de papel se distribuye en el circuito de la máquina, del barniz se mezcla con el entrecruzador 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.

- 30      A esta mezcla se añaden 100 ml de la dispersión acuosa de las partículas referidas anteriormente. Una vez asegurada la perfecta dispersión de los componentes, el contenido del bidón se bombea al tintero de la máquina de impresión. El papel se coloca 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 durante todo el proceso de impresión. Una vez bobinado el papel a la salida de máquina, la bobina se extrae 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  
 35      mínimo de desarrollo 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.

- 40      Las características de la suspensión de nanopartículas son:

Nanopartículas de óxido de cerio, CeO<sub>2</sub>, con morfología esférica de 70 nm de diámetro. Las nanopartículas de óxido de cerio están dispersas. Las nanopartículas se caracterizadas por un pico Raman a 465 cm<sup>-1</sup>.

- 45      Nanopartículas de dióxido de titanio, TiO<sub>2</sub>, en la forma cristalina de anatasa, con morfología esférica y diámetro medio de 12,5 nm. Las nanopartículas de dióxido de titanio forman aglomerados de aprox. 200 nm de diámetro. Las nanopartículas de dióxido de titanio se caracterizan por un pico Raman principal a 145 cm<sup>-1</sup>.

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

- 50      Material: se utilizan una máquina de papel de forma redonda y una dispersión acuosa de fibras celulósicas convenientemente blanqueadas y refinadas en procesos productivos previos

- 55      Método de realización: La dispersión acuosa de fibras de celulosa junto a distintos productos químicos tal como agentes antiespumantes, agentes retentivos de cargas, agentes fijadores de color, rellenos minerales (por ejemplo, dióxido de titanio o silicato de alúmina), colorantes pigmentos, reguladores iónicos y de pH y resinas de resistencia en seco (por ejemplo, carboximetilcelulosa), forman 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.

- 60      La combinación de nanopartículas funcionalizadas para ser catiónicas y tener la capacidad de formar enlaces covalentes con los átomos de oxígeno de los grupos carboxilo de las fibras de celulosa también está en una dispersión acuosa en un tanque de dilución de 1000 kg.

- 65      La dosificación de la dispersión acuosa de las referidas nanopartículas hacia la tina de cabecera de la máquina provoca en primer lugar una atracción electrostática entre dichas 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 que también es de fuerte carácter catiónico y tiene la posibilidad de formar enlaces covalentes similares al indicado, y tales enlaces se forman con tantas fibras de celulosa como queden con esta opción y también forma tales enlaces consigo misma para formar la red polimérica necesaria para dotar al papel del nivel de resistencia en húmedo que se especifica.

Esta masa entera de fibras de celulosa y aditivos químicos llegan posteriormente desde la tinta de cabecera de la máquina a la forma redonda donde se forma la capa de papel que tras los procesos de prensado, secado, encolado y posteriores secado y calandrado forman 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 con una red iridiscente en papel de seguridad para etiquetas de seguridad.

Las características de la mezcla de nanopartículas son:

Nanopartículas de óxido de cerio,  $\text{CeO}_2$ , con morfología esférica de 70 nm de diámetro. Las nanopartículas de óxido de cerio están dispersas. Las nanopartículas se caracterizan por un pico Raman a  $465 \text{ cm}^{-1}$ .

Nanopartículas de dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , en la forma cristalina de anatasa con morfología esférica y un tamaño medio de nanopartícula de 12,5 nm. Las nanopartículas de dióxido de titanio están dispersas sobre microplaquetas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 6  $\mu\text{m}$  de diámetro y 1  $\mu\text{m}$  de espesor. Las nanopartículas de dióxido de titanio se caracterizan por un pico Raman a  $143 \text{ cm}^{-1}$ .

La mezcla de nanopartículas comprende el 20% en peso de nanopartículas de óxido de cerio y el 80% en peso de nanopartículas de dióxido de titanio sobre micropartículas de alúmina. La proporción en peso de las nanopartículas de dióxido de titanio y las nanopartículas de alúmina es 1:9. En la mezcla un procedimiento de nanodispersión en seco es adecuado para obtener las características.

Material: se utiliza una máquina de impresión de serigrafía fabricada por Stork, una pantalla serigráfica fabricada por Stork, papel fibroso basado en celulosa natural fabricado en una máquina de papel de forma redonda en la FNMT, tinta iridiscente, agente antiespumante y entrecruzador fabricados por Sicpa y una mezcla de nanopartículas de óxido de cerio y nanopartículas de dióxido de titanio.

Características de las instalaciones y materiales usados:

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 secar: 6,5%

Condiciones de la pantalla serigráfica

Referencia: RSI900

Desarrollo: 25 2/8 "

Malla: 105

Área abierta: 15 %

Espesor: 105 micrómetros

Anchura: 910 mm

Condiciones de la tinta iridiscente y aditivos:

Nombre comercial de la tinta: Tinta serigráfica 5WR1241

Nombre comercial del antiespumante: Aditivo 880775

Nombre comercial del entrecruzador: Aditivo 370010

Viscosidad de la tinta tras la adición del entrecruzador: 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/m<sup>2</sup>

Gramaje tras el proceso de barnizado: 96 g/m<sup>2</sup>

Espesor: 115 micrómetros

Lisura Bendtsen en la cara del fieltro: < 700 ml/min

Lisura Bendtsen en la cara de la tela: < 800 ml/min

Porosidad Bendtsen: < 20 ml/min  
 Porosidad Bendtsen tras plegar: <140 ml/min  
 Valor Cobb: 40 – 70 g/cm<sup>2</sup>  
 Cenizas: < 3%  
 Opacidad: 84%

5

10

15

Método de realización: Una vez puesta en marcha la máquina de impresión hasta alcanzar las condiciones de máquina establecidas, la pantalla serigráfica se coloca, la bobina de papel se coloca en el eje desbobinador y la banda de papel se distribuye en el circuito de la máquina, la tinta se mezcla con el entrecruzador 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 agente antiespumante en la medida que resulte necesaria en caso de aparición de espuma. Una vez asegurada la perfecta dispersión de los componentes, se bombea el contenido del bidón al tintero de la máquina de impresión. El papel se coloca sobre la pantalla serigráfica comenzando la impresión de la tinta a través de los agujeros de la pantalla según el diseño gráfico establecido en una de las caras, controlando la humedad final del papel, viscosidad de la tinta y las condiciones de máquina durante todo el proceso de impresión.

20

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:

25

Nanopartículas de óxido de cerio, CeO<sub>2</sub>, con morfología esférica de 70 nm de diámetro. Las nanopartículas de óxido de cerio están dispersas. Las nanopartículas se caracterizan por un pico Raman a 465 cm<sup>-1</sup>.

30

Nanopartículas de niobato de sodio potasio, K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub>, con morfología tipo plaqueta y un tamaño medio de 80 nm. Las nanopartículas de niobato de sodio potasio forman aglomerados irregulares de aprox. 300 nm de diámetro medio. Las nanopartículas de niobato de sodio potasio se caracterizan por un pico Raman principal a 620 cm<sup>-1</sup>.

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

35

Material: se utiliza una máquina de papel de forma redonda y una dispersión acuosa de fibras celulósicas convenientemente blanqueadas y refinadas en procesos productivos previos.

40

Método de realización: La dispersión acuosa de fibras de celulosa junto a distintos productos químicos tal como agentes antiespumantes, agentes retentivos de cargas, agentes fijadores de color, rellenos minerales tal como dióxido de titanio o silicato de alúmina, colorantes pigmentos, reguladores iónicos y de pH y resinas de resistencia en seco tal como carboximetilcelulosa forman 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.

45

Posteriormente se añade a la pulpa de papel la resina de resistencia en húmedo basada en poliamida-epiclorhidrina que es también fuertemente catiónica y tiene la posibilidad de formar enlaces covalentes similares al indicado y se forman tales enlaces con tantas fibras de celulosa como queden con esta opción y también forma tales enlaces consigo misma para formar la red polimérica necesaria para dotar al papel del nivel de resistencia en húmedo que se especifica. Esta masa entera de fibras de celulosa y aditivos químicos llega posteriormente desde la tinta de cabecera de máquina a la forma redonda donde se forma la capa de papel tras los procesos de prensado y secado.

50

Tras el secado, el papel se mueve a la zona de encolado donde se sumerge en una bandeja que contiene una dilución de agentes de encolado basados en alcohol polivinílico (referencia Airvol 103 fabricado por Air Products & Chemical) donde se han añadido 100 ml de dispersión acuosa de las referidas nanopartículas, convenientemente funcionalizadas para tener la capacidad de formar enlaces covalentes con los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo del agente encolante, por cada 100 litros de agente encolante. Posteriormente el papel se seca y calandra hasta obtener una humedad absoluta del papel del 5%.

55

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

60

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

Las características de la mezcla de nanopartículas son:

65

Nanopartículas de óxido de cerio, CeO<sub>2</sub>, con morfología esférica de 20 nm de diámetro. Las nanopartículas de óxido de cerio están dispersas y ancladas sobre micropartículas de caolín de tipo estratificado con un diámetro

de 1-2  $\mu\text{m}$  y un espesor de 200-400 nm. Las nanopartículas de óxido de cerio están caracterizadas por un pico Raman a  $464\text{ cm}^{-1}$ .

Nanopartículas de dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , en la forma cristalina de anatasa con morfología esférica y tamaño medio de nanopartícula de 12,5 nm. Las nanopartículas de dióxido de titanio están en dispersas y ancladas sobre micropartículas de caolín de tipo estratificado con un diámetro de 1-2  $\mu\text{m}$  y un espesor de 200-400 nm. Las nanopartículas de dióxido de titanio están caracterizadas por un pico Raman principal a  $143\text{ cm}^{-1}$ .

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

Material: se utiliza una máquina de recubrimiento a cuchillo con lechada de recubrimiento previamente preparada según la siguiente fórmula especialmente indicada para un uso del papel recubierto en técnicas de impresión offset para etiquetas autoadhesivas de seguridad.

Características de las instalaciones y materiales usados:

Rellenos 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 lechada.

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

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

Espesante: 1 parte de carboximetilcelulosa

Agente insolubilizante: 1 parte (referencia Basocoll OV fabricado por BASF)

Aditivos: 1 parte de hidróxido sódico

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

Agua: El resto hasta las 100 partes.

Papel autoadhesivo que se va a recubrir:

Gramaje total:  $200\text{ g/m}^2$

Gramaje soporte siliconado:  $82\text{ g/m}^2$

Gramaje adhesivo:  $20\text{ g/m}^2$

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

Condiciones de la máquina de recubrimiento:

Temperatura de túnel de secado:  $145\text{ }^\circ\text{C}$

Velocidad de máquina: 150 m/min

Humedad residual del papel tras secado: 6,5%

Características del papel recubierto:

Gramaje total:  $220\text{ g/m}^2$

Gramaje de la capa recubierta:  $20\text{ g/m}^2$

Lisura Bekk en la cara recubierta: 200 seg

Cenizas: 20%

Opacidad: 84%

Método de realización: Una vez puesta en marcha la máquina de recubrimiento hasta alcanzar las condiciones de máquina establecidas, la bobina de papel se coloca en el eje desbobinador y la banda de papel se distribuye en el circuito de la máquina, se dosifica la lechada de recubrimiento en la bandeja del recubridor de cuchillo y se comienza el proceso de recubrimiento según las condiciones de máquina establecidas hasta acabar la bobina.

Tras el proceso de recubrimiento, 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 nanopartículas de óxido de cobalto como marcadores de seguridad aplicados en la masa de fibras de seguridad para su inclusión en la masa de papel de seguridad

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

Nanopartículas de óxido de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , con morfología esférica de 25 nm de diámetro. Las nanopartículas están aglomeradas en aglomerados con diámetro de 400 nm. Los aglomerados de óxido de cobalto de nanopartículas se caracterizan por un pico Raman a  $662\text{ cm}^{-1}$ .

Las nanopartículas de óxido de cobalto están dispersas y ancladas sobre las micropartículas en forma de plaqueta de alúmina descritas en el ejemplo 3. La proporción en peso entre las nanopartículas de óxido de cobalto y las micropartículas de alúmina es 1:99. Las nanopartículas de óxido de cobalto dispersas presentan un pico Raman a  $695\text{ cm}^{-1}$ .

La mezcla de nanopartículas comprende el 10% en peso de aglomerados de nanopartículas de óxido de cobalto y el 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 estado aglomerado y las nanopartículas



dispersas de óxido de cobalto sobre micropartículas de alúmina con un contenido total en sólidos del 40% en peso.

5 Este ejemplo utiliza una máquina de extrusión de materiales plásticos compuesta por una tolva de dosificación de sección circular donde se dosifican las pastillas de material polimérico, un dosificador de pistón donde se dosifican las nanopartículas de óxido de cobalto, un extrusor de husillo único 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 de esta máquina

10 Configuración del husillo del extrusor:  
 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  
 15 Ángulo de las paletas: 17,65°  
 Paso de rosca: 5 cm  
 Hueco entre cilindro y husillo: 0,5 cm  
 Profundidad de canal de dosificación: 0,25 cm  
 Profundidad de canal de alimentación 0,75 cm  
 20 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

25 Parámetros de proceso del extrusor:  
 Intervalo 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)

30 Características del material polimérico:  
 Composición: polipropileno fabricado por LyonDellBasell (ref.: HM560R)  
 Densidad de la pastilla: 0,91 g/cm<sup>3</sup>  
 Temperatura de fusión: 145 °C  
 35 Índice de fluidez: 25 g/10 min (230°C/2,16 kg)

Características de las fibras de seguridad:  
 Espesor: 0,02 mm  
 Longitud 3 mm

40 Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina extrusora en la configuración y parámetros de proceso indicados, recubrir hasta alcanzar las condiciones de máquina establecidas, se alimenta la tolva calentada con las pastillas 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 del extrusor. El material se mezcla gradualmente y se comprime 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 somete a la 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, se deben enfriar mediante una corriente de aire y posteriormente son recogidas por un rodillo conductor que alimenta la unidad de tensión. En esta unidad las fibras alinean su estructura cristalina en dirección del eje del filamento posibilitando su alargamiento que se produce por la acción de un rodillo que está 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 conjunto de cuchillas estacionarias corta las fibras en la longitud específica.

60 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,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , con morfología esférica de 20 nm de diámetro están aglomeradas en aglomerados con diámetro de 200-400 nm. Los aglomerados de óxido de hierro magnetita de nanopartículas se caracterizan por picos Raman principales a 300, 532 y 662  $\text{cm}^{-1}$ .

5 Las nanopartículas de óxido de hierro, hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , con morfología esférica de 15 nm de diámetro están aglomeradas en aglomerados con diámetro de 300 nm. Los aglomerados de óxido de hierro magnetita de nanopartículas se caracterizan por picos Raman principales a 225, 293, 412 y 613  $\text{cm}^{-1}$ .

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

10 Este ejemplo 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 nanopartículas de óxido de hierro en una solución líquida.

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

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

Velocidad de máquina: 4000 hojas/hora

Condiciones de secado: 60%

20 Condiciones de la pantalla serigráfica Rotaplate 125W

Malla: 125 hpi

Espesor: 120 micrómetros

Área abierta: 43 %

Diámetro: 140 micrómetros

25 Condiciones de la tinta iridiscente y aditivos:

Nombre comercial de la tinta: Tinta serigráfica 3Z1Q09

Viscosidad de la tinta para impresión: 120 s CP4

30 Condiciones principales del sustrato polimérico:

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

Espesor: 200 micrómetros

Método de realización:

35 Una vez puesta en marcha la máquina de impresión hasta alcanzar las condiciones de máquina establecidas, la pantalla serigráfica se coloca y los sustratos de poliéster se posicionan, 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 durante todo el proceso de impresión.

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

Las características de las nanopartículas son las mencionadas en el ejemplo 5.

50 Material: Se usó una máquina de recubrimiento filmpress que se suministra con una lechada de recubrimiento preparada previamente según la siguiente fórmula de forma que el tipo y características del recubrimiento obtenido está especialmente indicado para un uso del papel recubierto técnicas de impresión de huecograbado para sellos de correo postal.

Características de las instalaciones y materiales usados:

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

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

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

Espesante: 1 parte de carboximetilcelulosa

Agente insolubilizante: 1 parte (referencia Basocoll OV fabricado por BASF)

60 Aditivos: 1 parte hidróxido sódico

Dispersión acuosa de partículas de materiales de óxido inorgánico (combinaciones 1-4): 1 parte

Agua: El resto hasta las 100 partes.

Papel soporte que se va a recubrir:

Gramaje total: 90  $\text{g/m}^2$

65 Espesor: 120 micrómetros

Composición fibrosa: 100% celulosa procedente de pulpa mecánica

Condiciones de la máquina de recubrimiento:

Temperatura de túnel de secado: 150 °C

Velocidad de máquina: 170 m/min

Humedad residual del papel tras secar: 5,5%

5 Características del papel recubierto:

Gramaje total: 110 g/m<sup>2</sup>

Gramaje de la capa recubierta: 20 g/m<sup>2</sup>

Lisura Bekk en la cara recubierta: 1800 seg

Cenizas: 15%

10 Opacidad: 80%

Método de realización: Una vez puesta en marcha la máquina de recubrimiento hasta alcanzar las condiciones de máquina establecidas, se coloca la bobina de papel en el eje desbobinador y se distribuye la banda de papel en el circuito de la máquina, se dosifica la lechada de recubrimiento a la bandeja para suministrar a los cilindros en contacto con el papel y el proceso de recubrimiento empieza según las condiciones de máquina establecidas hasta acabar la bobina. Tras el proceso de recubrimiento, la bobina de papel se calandra hasta alcanzar la lisura establecida y se corta al formato necesario para el posterior proceso para impresión en pliego o en bobina de los sellos de correo postal.

20 Ejemplo 9. Uso de una mezcla de nanopartículas dispersas de óxido de cerio, nanopartículas 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 timbres fiscales o etiquetas de seguridad engomados.

Las características de la mezcla de nanopartículas son:

25 Nanopartículas de óxido de cerio, CeO<sub>2</sub>, con morfología esférica de 20 nm de diámetro. Las nanopartículas de óxido de cerio están dispersas y ancladas sobre micropartículas de caolín estratificado con diámetro de 1-2 μm y espesor de 200-400 nm. Las nanopartículas de óxido de cerio se caracterizan por un pico Raman a 464 cm<sup>-1</sup>.

30 Nanopartículas de dióxido de titanio, TiO<sub>2</sub>, en la forma cristalina de anatasa con morfología esférica y un tamaño medio de nanopartícula de 12,5 nm. Las nanopartículas de dióxido de titanio están dispersas y ancladas sobre micropartículas de caolín estratificado con diámetro de 1-2 μm y espesor de 200-400 nm. Las nanopartículas de dióxido de titanio presentan un pico Raman a 143 cm<sup>-1</sup>.

35 Nanopartículas de molibdato de bismuto con morfología esférica y 20 nm de diámetro en un estado aglomerado de 200 nm caracterizadas por dos picos Raman a 712 y 846 cm<sup>-1</sup>.

La mezcla de nanopartículas comprende el 5% en peso de nanopartículas de dióxido de cerio, el 5% en peso de nanopartículas de molibdato de bismuto y el 2% en peso de nanopartículas de dióxido de titanio y el 88% en peso de micropartículas de caolín. En la mezcla un procedimiento de nanodispersión en seco es adecuado para obtener las características de la mezcla. 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.

40 Material: se utiliza una máquina de recubrimiento filmpress que se alimenta con una lechada de goma rehumedecible acondicionada previamente que está especialmente indicada para el uso del papel engomado para impresión offset para timbres fiscales o etiquetas de seguridad engomadas. La lechada de goma rehumedecible empleado está basado en acetato de polivinilo, referencia A-4524 fabricada por Henkel Adhesives & Technologies.

45 Características de las instalaciones y materiales usados:

50 Se añade 1 litro de dispersión acuosa de la mezcla referida de nanopartículas y 1400 gramos de colorante alimentario verde con referencia Verde Carta DAM Líquido fabricado por Clariant previamente preparado mezclando 1 parte del colorante indicado con 3 partes de agua, por cada tanque de 1000 kg de lechada de goma.

Características del papel soporte que se va a engomar:

Gramaje total: 95 g/m<sup>2</sup>

Espesor: 98 micrómetros

55 Composición fibrosa: 100% celulosa procedente de pulpa mecánica

Condiciones de la máquina de recubrimiento:

Temperatura de túnel de secado: 130 °C

Velocidad de máquina: 140 m/min

60 Humedad residual del papel tras secado: 5,5%

Características del papel engomado:

Gramaje total: 105 g/m<sup>2</sup>

Gramaje de la capa recubierta: 10 g/m<sup>2</sup>

65 Adherencia goma rehumectable: 25 gF/mm

Cenizas: 10%

Opacidad: 80%

Método de realización: Una vez puesta en marcha la máquina de recubrimiento empleada para aplicar la goma rehumedecible hasta alcanzar las condiciones de máquina establecidas, se coloca la bobina de papel en el eje desbobinador y se distribuya la banda de papel en el circuito de la máquina, se dosifica la lechada de goma a la bandeja para alimentar los cilindros en contacto con el papel y 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 timbres 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 en la superficie en cintas celulósicas para su inserción en la masa de papel de seguridad con destino a imprimir billetes de curso legal.

Las características de la mezcla de nanopartículas son:

Nanopartículas de mullita con forma acicular de 50 nm de diámetro y 300 nm de longitud. Las nanopartículas están dispersas. Las nanopartículas se caracterizan por un pico Raman a  $970\text{ cm}^{-1}$

Nanopartículas de óxido de cerio,  $\text{CeO}_2$ , con morfología esférica de 20 nm de diámetro. Las nanopartículas de óxido de cerio están dispersas y ancladas sobre micropartículas de caolín estratificado con diámetro de 1-2  $\mu\text{m}$  y espesor de 200-400 nm. Las nanopartículas de óxido de cerio se caracterizan por un pico Raman a  $464\text{ cm}^{-1}$ .

Nanopartículas de dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , en la forma cristalina de anatasa con morfología esférica y tamaño medio de nanopartícula de 12,5 nm. Las nanopartículas de dióxido de titanio están dispersas y ancladas sobre micropartículas de caolín estratificado con diámetro de 1-2  $\mu\text{m}$  y espesor de 200-400 nm. Las nanopartículas de dióxido de titanio presentan un pico Raman a  $143\text{ cm}^{-1}$ .

Nanopartículas de molibdato de bismuto con morfología esférica y 20 nm de diámetro en un estado de aglomeración de 200 nm, caracterizado con dos picos Raman a  $712$  y  $846\text{ cm}^{-1}$ .

La mezcla de nanopartículas comprende el 3% en peso de nanopartículas de mullita, el 4% en peso de nanopartículas de óxido de cerio, el 4% en peso de nanopartículas de molibdato de bismuto y el 2% en peso de nanopartículas de dióxido de titanio y el 87% en peso de micropartículas de caolín. En la mezcla un procedimiento de nanodispersión en seco es adecuado para obtener las características de la mezcla. 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.

Este ejemplo utiliza una máquina de impresión de huecograbado fabricada por Giave, un cilindro de huecograbado fabricado por Artcyl y grabado por Ziraba, papel fibroso basado en celulosa natural fabricado por Miquel y Costas, tinta de huecograbado fabricada por Sicpa y una mezcla de las referidas nanopartículas en solución acuosa.

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

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

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

Velocidad de la máquina: 80 m/min

Tensión de la bobina: 150 N

Heliofun (sistema antiestático): 60%

Condiciones del cilindro de huecograbado

Tipo de grabado: químico

Delineado: 90 líneas/cm

Profundidad de alveolo: 34 micras

Tabla: 510 mm

Diámetro: 24" = 194,02 mm

Condiciones de la tinta:

Nombre 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:  $18\text{ g/m}^2$

Espesor: 30 micrómetros

Porosidad Bendtsen: 144 ml/min

Opacidad: 25%

## Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina de impresión hasta alcanzar las condiciones de máquina establecidas, se coloca el cilindro de huecograbado en el husillo desbobinador y se distribuye la banda de papel en el circuito de la máquina, la tinta se mezcla con 100 ml de la dispersión acuosa de las referidas nanopartículas. Una vez asegurada la perfecta dispersión de los componentes, el contenido del bidón se bombea al tintero de la máquina de impresión. El papel se coloca 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 la máquina durante todo el proceso de impresión. Tras la finalización del proceso se deja la bobina en reposo durante un tiempo mínimo de desarrollo 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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en distintos estados de aglomeración.

Se depositaron nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dispersas o nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con diferente estado de aglomeración sobre partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En particular, se obtuvieron nanopartículas dispersas (denominadas AlCo1) sobre dichas partículas, así como aglomerados de 100 nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (AlCo100) empleando el procedimiento descrito en la solicitud WO2010/010220. Como estado de aglomeración adicional, se utilizaron nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en estado original, es decir, formando aglomerados de varios micrómetros de diámetro que corresponde a un aglomerado constituido por miles de partículas.

La figura 2 muestra los diferentes espectros obtenidos para nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con diferente estado de aglomeración, depositadas sobre partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  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 (véase la figura 3). Por otro lado, la amplitud 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 de cada uno de los anteriores (véase la 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 están en un estado disperso o formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, donde dichos aglomerados tienen un tamaño menor de 2 micrómetros, en la preparación o marcaje de un documento, artículo o elemento de seguridad, caracterizado en que:
  - los, al menos, dos tipos de nanopartículas se diferencian entre sí en su composición química, en su estructura cristalina, en su forma, en su tamaño y/o en su estado disperso o de aglomeración, y
  - cuando se diferencian en su estado disperso o de aglomeración, uno de los tipo de nanopartículas está en un estado disperso y el otro está formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, o ambos están formando aglomerados que contienen un número diferente de nanopartículas, en donde dicho número de nanopartículas está comprendido entre 2 y 500 nanopartículas.
2. Uso según la reivindicación 1, en donde las nanopartículas se depositan sobre micropartículas o sobre un sustrato.
3. Uso según la reivindicación 1 o 2, en donde el material que presenta efecto Raman se selecciona de silicio,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{X}(\text{WO}_3)_4$  o  $\text{XNbO}_3$ , donde X se selecciona de elementos alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición o lantánidos.
4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los, al menos, dos tipos de nanopartículas, tienen 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, en donde uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas está en un estado disperso y otro de los, al menos, dos tipos de nanopartículas, está formando un aglomerado que comprende entre 2 y 500 nanopartículas.
6. Un elemento, artículo o documento de seguridad que comprende una combinación de al menos dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman en donde cada uno de los al menos dos tipos de nanopartículas están en un estado disperso o está formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas donde dichos aglomerados tienen un tamaño menor de 2 micrómetros, y en donde:
  - los al menos dos tipos de nanopartículas se diferencian entre sí en su composición química, en su estructura cristalina, en su forma, en su tamaño y/o en su estado disperso o de aglomeración, y
  - cuando se diferencian en su estado disperso o de aglomeración, uno de los tipo de nanopartículas está en un estado disperso y el otro está formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, o ambos están formando aglomerados que contienen un número diferente de nanopartículas, en donde dicho número de nanopartículas está comprendido entre 2 y 500 nanopartículas.
7. Un elemento de seguridad según la reivindicación 6, en 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. El elemento de seguridad según la reivindicación 6 o 7, seleccionado de papel de seguridad, hilos de seguridad, fibras de seguridad, tintas de seguridad, filigranas, efectos táctiles, tiras celulósicas, tablas, hologramas, pigmentos o sustancias de seguridad, láminas plásticas y sustratos poliméricos.
9. El elemento de seguridad según la reivindicación 8, donde dicho elemento es una tinta de seguridad que forma parte de una imagen o un código.
10. Un artículo o documento de seguridad según la reivindicación 6, o que comprende un elemento de seguridad tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, seleccionado de documentos de identificación, billetes de banco, cheques, sellos y papel timbrado, etiquetas y entradas.
11. Un método para la incorporación de una combinación de, al menos, dos tipos de nanopartículas de materiales que presentan efecto Raman en donde cada uno de los al menos dos tipos de nanopartículas están en un estado disperso o está formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas en donde dichos aglomerados tienen un tamaño menor de 2 micrómetros, y en donde:
  - los al menos dos tipos de nanopartículas se diferencian entre sí en su composición química, en su estructura cristalina, en su forma, en su tamaño y/o en su estado disperso o de aglomeración, y
  - cuando se diferencian en su estado disperso o de aglomeración, uno de los tipo de nanopartículas está en un estado disperso y el otro está formando aglomerados de entre 2 y 500 nanopartículas, o ambos

están formando aglomerados que contienen un número diferente de nanopartículas, en donde dicho número de nanopartículas está comprendido entre 2 y 500 nanopartículas

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

- 5
- (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,
- 10 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).
- 15
12. Un 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:
- 20
- 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.
- 25
13. El método según la reivindicación 12, que comprende:
- 30
- 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, en donde cada uno de los, al menos, dos tipos de nanopartículas está en estado disperso, o tiene un estado de aglomeración diferente y predeterminado.
- 35
14. Un 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:
- 40
- un posicionador donde se coloca el documento, artículo o elemento de seguridad;
  - un conjunto de lentes que permite enfocar 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.
- 45
15. El sistema según la 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.

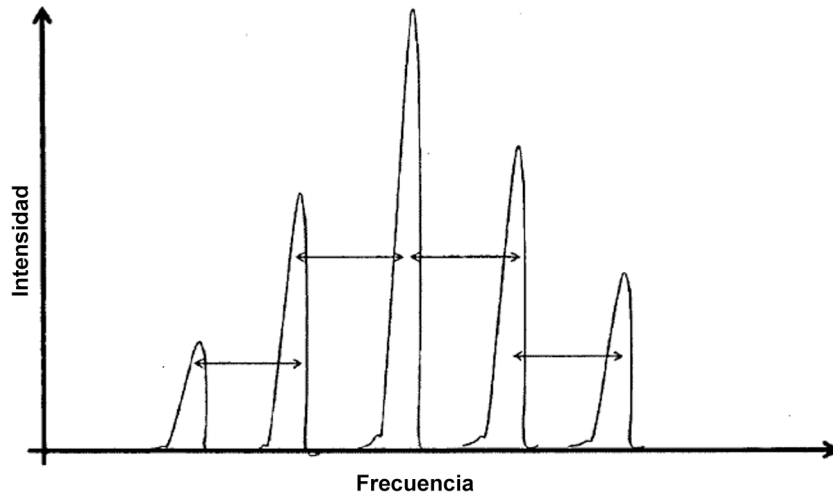


FIG. 1

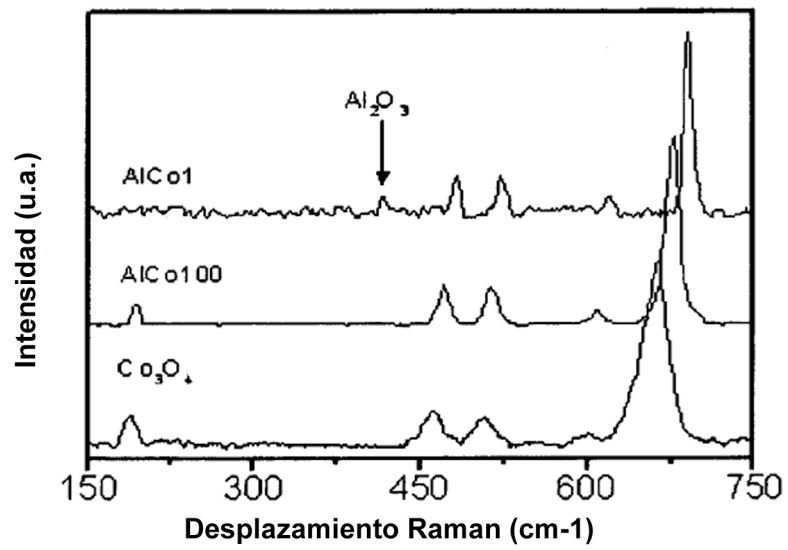


FIG.2



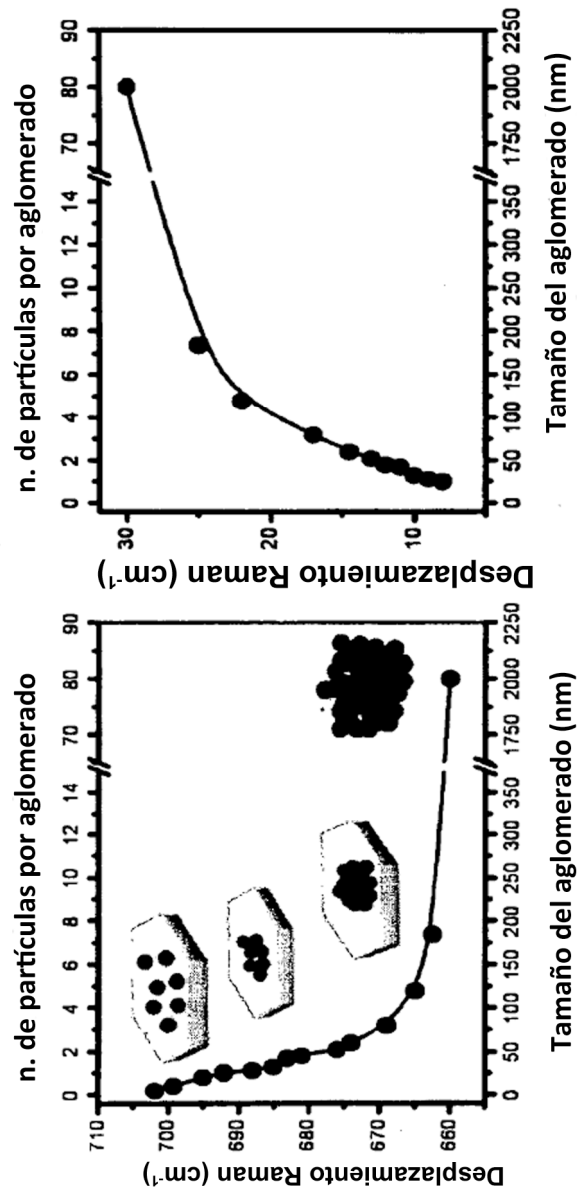
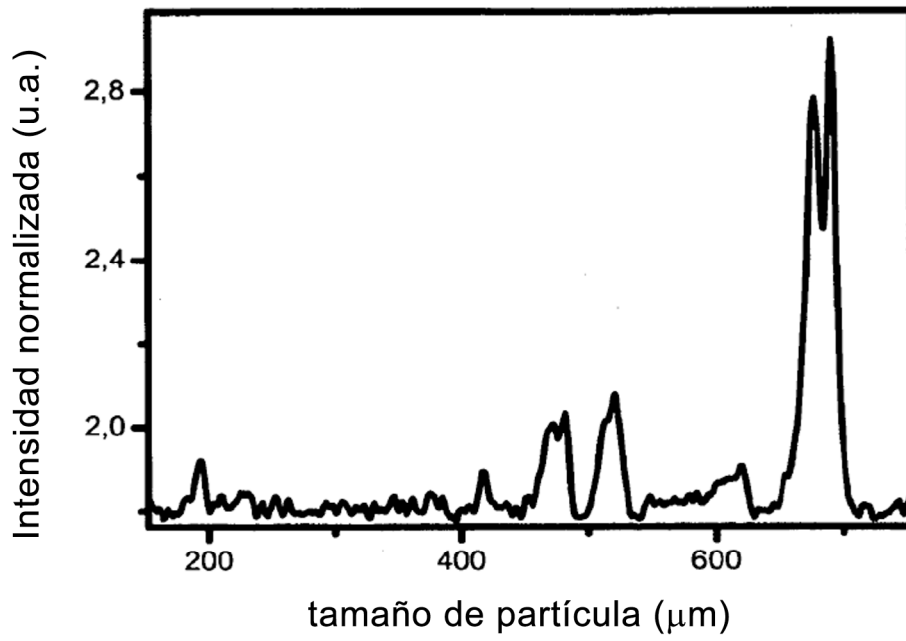


FIG. 3



**FIG. 4**