



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 320 085**

② Número de solicitud: 200900485

⑤ Int. Cl.:

G01N 33/22 (2006.01)

G01N 33/02 (2006.01)

G01N 33/15 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **13.02.2009**

⑫ Fecha de publicación de la solicitud: **18.05.2009**

Fecha de la concesión: **22.02.2010**

⑫ Fecha de anuncio de la concesión: **09.03.2010**

⑫ Fecha de publicación del folleto de la patente:
09.03.2010

⑫ Titular/es: **Universidad de Oviedo**
Plaza de Riego, 4 - Edificio Histórico
33003 Oviedo, Asturias, ES

⑫ Inventor/es: **García Alonso, José Ignacio;**
Moldovan Feier, Mariella;
Rodríguez Castrillón, José Ángel y
Caramés Pasarón, Isabel

⑫ Agente: **No consta**

⑫ Título: **Método para el marcaje e identificación de objetos manufacturados, sustancias y organismos, y sus usos.**

⑫ Resumen:

Método para el marcaje e identificación de objetos manufacturados, sustancias y organismos, y sus usos. La presente invención comprende un método de marcaje e identificación de objetos manufacturados, sustancias y organismos (en adelante "productos") basado en la adición al producto a marcar de una mezcla conocida de dos o más perfiles isotópicos de un mismo elemento químico enriquecidos en distintos isótopos estables. La medida de la relación de fracciones molares entre esos perfiles isotópicos presentes en el producto mediante Espectrometría de Masas permite su identificación. También es objeto de la presente invención el uso del producto marcado según el método anterior para marcar otros productos derivados del mismo, o que lo utilizan en su composición. La presente invención resulta de aplicación en el marcaje encubierto de objetos manufacturados, sustancias y organismos en los sectores farmacéutico, de explosivos, joyas, obras de arte, plantas, alimentos y drogas de abuso, entre otros.

ES 2 320 085 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Método para el marcaje e identificación de objetos manufacturados, sustancias y organismos, y sus usos.

5 La presente invención comprende un método de marcaje e identificación de objetos manufacturados, sustancias y organismos (en adelante “productos”) basado en la adición al producto a marcar de una mezcla conocida de dos o más perfiles isotópicos de un mismo elemento químico enriquecidos en distintos isótopos estables. La medida de la relación de fracciones molares entre esos dos o más perfiles isotópicos presentes en el producto mediante Espectrometría de Masas permite su identificación inequívoca incluso en presencia de una elevada y variable cantidad del mismo elemento de perfil isotópico natural. El método objeto de la presente invención permite igualmente la codificación de productos del mismo tipo con distintas mezclas de perfiles isotópicos para indicar, por ejemplo, lugar de fabricación, año de producción, lote o cualquier otra característica que se desee codificar en el producto. También es objeto de la presente invención el uso del producto marcado según el método anterior para marcar otros productos derivados del mismo, o que lo utilizan en su composición.

15 La presente invención resulta de aplicación en el marcaje encubierto de objetos manufacturados, sustancias y organismos para, por ejemplo, codificar el producto, asegurar su trazabilidad, evitar su falsificación o detectar su uso ilícito en los sectores farmacéutico, de explosivos, joyas, obras de arte, plantas, alimentos y drogas de abuso, entre otros.

Estado de la técnica

20 Hoy en día hay un extraordinario interés en el desarrollo de métodos de marcaje de productos que puedan permitir su autenticación para la prevención de fraudes y falsificaciones. Por otro lado, existe también la necesidad de codificación de productos para indicar el tipo de producto, lugar de fabricación, año de producción, lote o cualquier otra característica que permita asegurar su trazabilidad y/o detectar su uso ilícito mediante técnicas analíticas. En el campo biológico se requieren métodos de marcaje de organismos vivos individuales que puedan ser útiles en estudios científicos como, por ejemplo, sobre la dispersión de semillas de plantas o en el estudio de poblaciones piscícolas. Sin embargo, en la literatura y patentes consultadas no se ha descrito ningún método de marcaje que pueda ser aplicado de forma general en todos estos campos.

30 Se han descrito procedimientos de marcaje para la autenticación y codificación de productos tanto obvios como encubiertos. El uso de una etiqueta con un holograma o un código de barras es un procedimiento obvio mientras que la adición de algún componente (trazador) al producto que sólo pueda detectarse mediante análisis químico es un procedimiento encubierto. Los procedimientos de marcaje encubiertos son los que presentan mayor aplicación dado que se dificulta enormemente la falsificación del producto y permiten su identificación inequívoca mediante técnicas analíticas más o menos sofisticadas. Un procedimiento de marcaje encubierto conlleva la adición al producto de uno o más trazadores que deben de cumplir los siguientes requisitos generales:

- 40 1. Los trazadores no deben presentar riesgos para la salud humana ni el medio ambiente.
2. Los trazadores no deben afectar a las propiedades del producto en su uso habitual.
3. Los trazadores deben ser de fácil aplicación y detectables mediante técnicas analíticas de uso general.
- 45 4. Los trazadores no deberían ser susceptibles de adulteración o fraude.
5. Los trazadores deberían ser estables frente a procesos físicos, químicos o biológicos por tiempo indefinido.
- 50 6. Los trazadores no deberían ser afectados por la contaminación o mezcla con otros productos o por la dispersión del producto en el medio ambiente.

55 Como trazadores se han descrito compuestos o elementos químicos que cumplen algunos de los requisitos indicados anteriormente. Sin embargo, no se ha encontrado en el estado de la técnica ningún trazador que cumpla todos y cada uno de los requisitos indicados. En algunos casos el trazador no es estable frente a procesos químicos (por ejemplo la combustión elimina todos los trazadores de naturaleza orgánica), y en otros son de fácil detección y pueden ser afectados por la contaminación en el medio ambiente (por ejemplo la adición de un elemento de la familia de los lantánidos). Un tipo de trazadores que se han propuesto y que cumplen la mayoría de los requisitos indicados previamente son los isótopos radioactivos. Sin embargo, su uso se ha desechado por los riesgos que conlleva para la salud humana y el medio ambiente. Otro tipo de trazadores que cumple la mayoría de los requisitos indicados previamente son los isótopos estables enriquecidos. Sin embargo, las publicaciones y patentes consultadas sobre el uso de este tipo de trazadores, algunas de las cuales se describen a continuación, no cumplen todos los requisitos esperados, particularmente su estabilidad química (trazadores enriquecidos en carbono-13) o su susceptibilidad de contaminación con el mismo elemento de abundancia isotópica natural.

65 Richard P. Welle en su solicitud de patente americana de 1996 ⁽¹⁾, y en otra posterior de 2000 ⁽²⁾, describe una forma de marcaje de sustancias o productos basada en la adición de un trazador que contiene al menos dos elementos, que posean un mínimo de dos isótopos estables cada uno, con una relación de abundancias isotópicas artificial. Dado

que esa forma de marcaje no funciona cuando existe contaminación por el mismo elemento de abundancia isotópica natural en el producto, otras reivindicaciones de la citada patente ⁽¹⁾ indican una forma alternativa de realizar el marcaje mediante el uso de un solo elemento de marcaje y el uso adicional de un tercer isótopo cuya abundancia isotópica se mantiene constante en todos los trazadores y para la misma clase de sustancias marcadas. Este requisito de un tercer isótopo de abundancia isotópica constante es muy difícil de conseguir en la práctica lo que resta capacidad de identificación a la metodología así diseñada.

La patente descrita por Lufei Lin y colaboradores ⁽³⁾ para el marcaje específico de tintas utiliza igualmente isótopos enriquecidos de elementos poli-isotópicos y elementos monoisotópicos añadidos a la sustancia a marcar y la medida de intensidades absolutas o relaciones isotópicas mediante Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS). La comparación de las relaciones isotópicas medidas en la tinta marcada respecto a otras tintas con distinto grado de adulteración permite descubrir la marca original y la adulteración. Esta patente presenta problemas, al igual que las patentes de Richard P. Welle ⁽¹⁾ y ⁽²⁾, cuando la concentración del elemento de abundancia isotópica natural varía en la muestra o se incrementa respecto a la cantidad añadida de marcaje. Otras reivindicaciones de la citada patente ⁽³⁾ citan la posibilidad de utilizar dos isótopos de marcaje del mismo elemento con una abundancia isotópica diferente de la natural. La medida de la relación isotópica entre estos dos isótopos de marcaje sería el criterio a utilizar para clasificar las muestras entre original y adulteradas. Este procedimiento tampoco resuelve el problema de la contaminación variable con el mismo elemento de abundancia isotópica natural, por lo que el marcaje propuesto habría que modificarse para cada lote de producto en función de las impurezas detectadas.

En la búsqueda bibliográfica se ha encontrado una patente francesa de Jean- Pierre Frideling ⁽⁴⁾ sobre el marcaje isotópico de productos utilizando uno o varios compuestos orgánicos enriquecidos en deuterio, carbono-13, oxígeno-18 o nitrógeno-15. Este procedimiento de marcaje es útil ya que utiliza compuestos orgánicos que están originariamente en la composición del producto a marcar y se les modifica su abundancia isotópica por la adición del compuesto marcado. Sin embargo, este tipo de marcaje sólo puede ser aplicado a productos que no sufran reacciones químicas durante su utilización ya que los trazadores podrían desaparecer. Un ejemplo típico es el marcaje de explosivos: cualquier compuesto orgánico añadido al explosivo desaparecerá en el momento de la explosión, por lo que no serviría para autenticar y/o codificar el explosivo.

De la búsqueda bibliográfica realizada para el marcaje encubierto de productos no se ha encontrado ningún método que cumpla de forma satisfactoria todos y cada uno de los requisitos indicados anteriormente.

Descripción de la invención

A efectos de la presente invención y su descripción, se definen a continuación algunos conceptos usados que pueden ser desconocidos para un experto en la materia o utilizados de una forma poco conocida o diferente de la habitual:

Perfil isotópico: Se define como el conjunto de abundancias isotópicas relativas de todos los isótopos estables de un elemento. La suma de todas las abundancias isotópicas relativas de cualquier perfil isotópico es 1 (ó 100% si se utilizan las abundancias expresadas en átomos por ciento). El perfil isotópico de un elemento puede medirse experimentalmente mediante, por ejemplo, la Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS).

Perfil isotópico natural: Es el perfil isotópico de un elemento que se encuentra en la naturaleza. Para la mayoría de los elementos de la Tabla Periódica, el perfil isotópico natural es constante e invariable en toda la Tierra. Las abundancias isotópicas naturales de los elementos están tabuladas incluyendo sus incertidumbres ⁽⁵⁾.

Perfil isotópico alterado: Es el perfil isotópico de un elemento donde la abundancia relativa de uno o varios isótopos estables de dicho elemento es claramente distinta de la natural. En estos perfiles isotópicos alterados, normalmente un isótopo se encuentra en una abundancia isotópica relativa más elevada que en el elemento natural, isótopo enriquecido, mientras que el resto de isótopos tienen una abundancia menor.

Fracción molar de un perfil isotópico: Se define como la cantidad de moles correspondiente a un determinado perfil isotópico de un elemento dividida por la cantidad de moles totales de ese mismo elemento en la muestra analizada.

Deconvolución de perfiles isotópicos: Es el proceso matemático basado en la regresión lineal múltiple por el cual se calcula la contribución de varios perfiles isotópicos distintos de un mismo elemento al perfil isotópico medido experimentalmente para ese elemento en la muestra. El resultado de este proceso matemático es la fracción molar de cada uno de los perfiles isotópicos en la muestra.

La presente invención proporciona un método para el marcaje e identificación de objetos manufacturados, sustancias y organismos que comprende los siguientes pasos:

- a) La preparación de un trazador por mezcla de dos o más perfiles isotópicos alterados, distintos y conocidos, de un mismo elemento químico con al menos tres isótopos estables, en una determinada relación molar entre dichos perfiles isotópicos.

ES 2 320 085 B2

- b) La medida de las abundancias isotópicas de tres o más isótopos de dicho elemento en una alícuota del trazador mediante Espectrometría de Masas.
- 5 c) El cálculo de la fracción molar de todos los perfiles isotópicos esperados en el trazador incluyendo la fracción molar del perfil isotópico del elemento de abundancia isotópica natural y las de los dos o más perfiles isotópicos alterados.
- d) La adición del trazador al producto a marcar.
- 10 e) La medida de las abundancias isotópicas de tres o más isótopos de dicho elemento en una muestra extraída del producto marcado mediante Espectrometría de Masas.
- f) El cálculo de la fracción molar de todos los perfiles isotópicos esperados en el producto marcado incluyendo la fracción molar del perfil isotópico del elemento de abundancia isotópica natural y las de los dos o más perfiles isotópicos alterados añadidos como marca; y
- 15 g) La identificación del producto mediante la comparación de la relación de fracciones molares medidas para los distintos perfiles isotópicos alterados tanto en el producto marcado como en el trazador.

20 Para el marcaje de un producto se añade al producto un trazador que consiste en una mezcla de, al menos, dos perfiles isotópicos alterados de un mismo elemento químico en una determinada relación molar, fija y conocida. Las abundancias isotópicas de cada uno de esos dos, o más, perfiles isotópicos alterados, son conocidas antes de preparar la mezcla que se añade al producto.

25 En una realización preferida, el elemento químico utilizable para la realización de la presente invención es: Mg, Si, S, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Ge, Se, Sr, Zr, Mo, Ru, Pd, Cd, Sn, Te, Ba, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf, W, Os, Pt, Hg ó Pb, en cualquier forma física o química.

30 En otra realización preferida, la medida de las abundancias isotópicas del elemento en el trazador y en el producto marcado se realiza mediante Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo.

35 En una realización específica, el cálculo de las fracciones molares de cada perfil isotópico en el trazador y en el producto marcado se realiza mediante cualquier proceso matemático que proporcione las fracciones molares de cada perfil isotópico. En una realización más específica, el proceso matemático es la regresión lineal múltiple o la deconvolución de perfiles isotópicos.

En otra realización específica, el método además comprende la lixiviación, preconcentración y/o separación del elemento químico presente en el producto, previo a su medida por Espectrometría de Masas.

40 En una realización preferida, el trazador se añade a un nutriente, medio de cultivo, al agua o al suelo para su incorporación en un organismo vivo.

45 En otra realización preferida, el trazador se añade a un precursor del producto a marcar durante el proceso de fabricación y no al producto final.

50 En una realización específica, la medida de las abundancias isotópicas del elemento no se realiza sobre el producto marcado sino sobre los residuos de dicho producto encontrados tras el curso de una reacción química, un proceso físico o un proceso de degradación biológica. En una realización más específica, el producto marcado es un explosivo, y la reacción o proceso, es una explosión.

La presente invención también se refiere al uso del producto marcado según el método anterior para marcar otros productos derivados del mismo, o que lo utilizan en su composición.

55 Para la identificación del producto marcado se toma una muestra del mismo y se determina el perfil isotópico de este elemento en el producto mediante Espectrometría de Masas. El perfil isotópico medido en el producto se descompone en, al menos, tres componentes: la fracción molar del elemento de abundancia isotópica natural y las fracciones molares de cada uno de los perfiles isotópicos alterados añadidos al producto. La relación de fracciones molares entre cada uno de los perfiles isotópicos alterados añadidos al producto es igual a la relación de fracciones molares en el trazador, dentro de la incertidumbre experimental de la medida, e independiente de la fracción molar medida para el perfil isotópico natural del elemento.

60

65 Para el caso específico de *dos perfiles isotópicos alterados* $p1$ y $p2$, y dado que el producto a marcar puede contener una cantidad variable y desconocida del mismo elemento de abundancia isotópica natural, el número de moles totales del elemento en el producto marcado, N_m , vendrá dado por:

$$N_m = N_{nat} + N_{p1} + N_{p2} \quad [1]$$

ES 2 320 085 B2

Donde N_{nat} es el número de moles desconocidos del elemento de abundancia isotópica natural, y N_{p1} y N_{p2} son los moles del elemento correspondientes a los dos perfiles isotópicos alterados añadidos al producto.

El balance de masas de la ecuación [1] puede hacerse también para todos y cada uno de los isótopos del elemento que configuran su perfil isotópico. Por ejemplo, para un isótopo cualquiera i el balance de masas es:

$$N_m^i = N_{nat}^i + N_{p1}^i + N_{p2}^i \quad [2]$$

La ecuación [2] se puede expresar como una combinación lineal de la cantidad total del elemento en cada uno de los perfiles isotópicos y de las abundancias isotópicas conocidas o medidas de cada perfil según:

$$N_m \cdot A_m^i = N_{nat} \times A_{nat}^i + N_{p1} \times A_{p1}^i + N_{p2} \times A_{p2}^i \quad [3]$$

donde A_m^i , A_{nat}^i , A_{p1}^i y A_{p2}^i son las abundancias isotópicas del isótopo i en cada uno de los perfiles isotópicos considerados. Si se divide la ecuación [3] entre la ecuación [1] se obtiene la siguiente expresión matemática:

$$A_m^i = x_{nat} \times A_{nat}^i + x_{p1} \times A_{p1}^i + x_{p2} \times A_{p2}^i \quad [4]$$

donde:

$$x_{nat} = \frac{N_{nat}}{N_{nat} + N_{p1} + N_{p2}}, \quad x_{p1} = \frac{N_{p1}}{N_{nat} + N_{p1} + N_{p2}} \quad \text{y} \quad x_{p2} = \frac{N_{p2}}{N_{nat} + N_{p1} + N_{p2}}$$

son las fracciones molares de cada uno de los perfiles isotópicos x_{nat} , x_{p1} y x_{p2} que contribuyen al perfil isotópico observado en la muestra.

El elemento químico utilizado como marca posee al menos 3 isótopos estables para poder establecer al menos tres ecuaciones con tres incógnitas. Sea n el número de isótopos estables del elemento utilizado. Entonces se puede definir una ecuación de abundancias isotópicas y fracciones molares (ecuación [4]) para cada isótopo. Esa serie de ecuaciones se puede expresar, en notación matricial, como:

$$\begin{bmatrix} A_m^1 \\ A_m^2 \\ A_m^3 \\ \dots \\ A_m^{n-1} \\ A_m^n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{nat}^1 & A_{p1}^1 & A_{p2}^1 \\ A_{nat}^2 & A_{p1}^2 & A_{p2}^2 \\ A_{nat}^3 & A_{p1}^3 & A_{p2}^3 \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{nat}^{n-1} & A_{p1}^{n-1} & A_{p2}^{n-1} \\ A_{nat}^n & A_{p1}^n & A_{p2}^n \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_{nat} \\ x_{p1} \\ x_{p2} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e^1 \\ e^2 \\ e^3 \\ \dots \\ e^{n-1} \\ e^n \end{bmatrix} \quad [5]$$

En el caso de que $n > 3$ existen más ecuaciones que incógnitas (fracciones molares) y se ha de incluir un vector de error en la ecuación [5]. Los valores de las incógnitas x_{nat} , x_{p1} y x_{p2} se obtienen mediante cualquier proceso matemático que proporcione las fracciones molares de cada perfil isotópico como, por ejemplo, la regresión lineal múltiple o, más concretamente, el proceso de regresión lineal múltiple denominado Deconvolución de Perfiles Isotópicos (6).

Una vez determinados los valores de las fracciones molares x_{nat} , x_{p1} y x_{p2} y sus incertidumbres en la muestra, se calcula la relación x_{p1}/x_{p2} que coincide con la relación de moles N_{p1}/N_{p2} añadidos al producto a marcar. Esta relación es independiente del valor absoluto de la fracción molar del elemento de perfil isotópico natural en la muestra, x_{nat} , y, por tanto, no está afectada por la concentración del elemento natural, sea ésta constante o variable.

La identificación del producto se basa, por tanto, en la comparación entre la relación de fracciones molares medida en el producto x_{p1}/x_{p2} y la preparada durante el proceso de marcaje. Esta relación de fracciones molares no se verá afectada por procesos físicos, químicos ni biológicos lo que confiere una gran estabilidad a la marca generada.

ES 2 320 085 B2

La presente invención comprende una forma intrínseca de corregir la contribución del elemento de abundancia isotópica natural, por lo que no requiere que la abundancia isotópica de ningún isótopo del elemento se mantenga constante en la marca, facilitando así enormemente la preparación del trazador a añadir al producto.

5 La presente invención utiliza como marca elementos inorgánicos que sobreviven a las reacciones químicas, permitiendo la detección de la marca *a posteriori* de la reacción química como, por ejemplo, tras la detonación de un explosivo.

10 La presente invención permite seleccionar el elemento de marcaje, entre la lista de elementos que poseen tres o más isótopos estables, que sea más adecuado para el producto que se desee marcar. Así, por ejemplo, se puede seleccionar un elemento no tóxico para el marcaje de medicamentos, un elemento esencial para el marcaje de organismos y un elemento de alto punto de ebullición para el marcaje de explosivos.

15 La presente invención permite además la utilización de un elemento que se encuentre ya de forma natural en el producto a marcar, lo que asegura que no se modifiquen las propiedades del producto durante el marcaje y dificulta la detección de la marca por terceras personas.

20 El método propuesto en la presente invención tiene además la posibilidad de codificar distintos Zotes de producto, distintos tipos de productos del mismo fabricante, distintos años de fabricación o cualquier otra característica que se desee codificar. Para ello se puede recurrir a cambiar la proporción N_{p1}/N_{p2} añadidos al producto de un lote a otro o de un año a otro o incluir más perfiles isotópicos en el marcaje. Por ejemplo, si se incluye un tercer perfil isotópico en el marcaje (se añade una cantidad conocida de un tercer perfil isotópico N_{p3} de un elemento que posea al menos cuatro isótopos estables), se pueden calcular dos relaciones de perfiles isotópicos x_{p1}/x_{p2} y x_{p1}/x_{p3} . Esas dos relaciones dan una capacidad mayor de codificación, dado que la incertidumbre con la que se puede medir esas relaciones puede ser inferior al 1% si se utiliza un equipo ICP-MS multicolector en las medidas.

30 El campo de aplicación de la presente invención es tremendamente amplio e incluye, a modo de ejemplo, el campo de la trazabilidad de explosivos, el campo de la autenticación de medicamentos y el campo de la autenticación de productos de alto valor añadido como joyas, pinturas o documentos. La presente invención también puede utilizarse para marcar plantas, animales o alimentos utilizando elementos no tóxicos como el bario o esenciales como el zinc. Por lo tanto la invención resulta de aplicación en el marcaje de objetos manufacturados, sustancias y organismos para, por ejemplo, codificar el producto, asegurar su trazabilidad, evitar su falsificación o detectar su uso ilícito en los sectores farmacéutico, de explosivos, joyas, obras de arte, plantas, alimentos y drogas de abuso, entre otros.

35 Explicación de una forma de realización preferente

Para una mejor comprensión de la presente invención, se expone el siguiente ejemplo de realización preferente, descrito en detalle, que debe entenderse sin carácter limitativo del alcance de la invención.

40 Se explica a continuación la forma de realizar y evaluar el marcaje de un explosivo (pólvora) con dos perfiles isotópicos distintos de estaño: estaño-118 y estaño-119. De las descripciones realizadas en este ejemplo se puede deducir la forma general de marcar cualquier otro tipo de producto o sustancia.

45 Para el marcaje de una muestra de pólvora con estaño se dispuso de dos perfiles isotópicos distintos de estaño en disolución enriquecidos en los isótopos estaño-118 y en estaño-119, respectivamente. Las abundancias isotópicas del estaño natural y de los dos perfiles isotópicos alterados del estaño para los isótopos 117, 118, 119, 120, 122 y 124 se recogen en la Tabla 1. Nótese que, aunque el estaño posee 10 isótopos estables, se puede utilizar sólo una parte del perfil isotópico del elemento en los cálculos ya que las relaciones de fracciones molares son independientes del número de isótopos utilizados.

50 TABLA 1

Abundancias isotópicas del estaño natural ⁽⁵⁾ y de los dos perfiles isotópicos utilizados para el marcaje de pólvora, expresadas en tanto por ciento atómico

55

Isótopo	Estaño natural	Estaño-118	Estaño-119
117	7,63	0,13	0,11
60 118	24,21	98,44	14,33
119	8,62	0,70	82,40
120	32,65	0,62	3,13
65 122	4,61	0,03	0,01
124	5,78	0,02	0,01

ES 2 320 085 B2

Las disoluciones de estaño-118 y estaño-119 se prepararon por disolución del correspondiente metal sólido en ácido clorhídrico concentrado y posterior dilución con agua ultrapura. Estas disoluciones contenían aproximadamente 1 mg de metal por gramo de disolución. Partiendo de estas dos disoluciones se prepararon por pesada en balanza analítica tres disoluciones mezcla en una relación aproximada de 3:1 (mezcla A), 1:1 (mezcla B) y 1:3 (mezcla C) de los perfiles isotópicos Sn-119 y Sn-118 respectivamente. Estas disoluciones fueron diluidas con agua ultrapura y se almacenaron en nevera. La medida mediante ICP-MS de la relación de fracciones molares entre ambos perfiles isotópicos en las disoluciones de marcaje proporcionó los resultados que se ilustran en la Tabla 2. Las relaciones de fracciones molares encontradas son las que deberán aparecer posteriormente en el producto marcado.

TABLA 2

Relación de fracciones molares medidas en las disoluciones de marcaje A, B y C

Mezcla	Relación teórica Sn-119 : Sn-118	Relación medida	Incertidumbre estándar
A	3	2,83	0,01
B	1	0,971	0,001
C	0,33	0,315	0,001

Para el marcaje de la pólvora, se tomó aproximadamente 0,5 g del producto y se mezcló con aproximadamente 0,5 g de cada una de las disoluciones diluidas de las mezclas de estaño-118 y estaño-119 que aparecen en la Tabla 2. Una vez preparada la mezcla de perfiles isotópicos, las cantidades de producto a marcar y la cantidad de marca añadida no tienen influencia decisiva en el resultado final. Una vez bien mezclado en un mortero de ágata se dejó secar al aire y se homogeneizó de nuevo.

Para la identificación de la pólvora se tomaron 0,1 g de la cada una de las muestras de pólvora marcadas y se trataron con 20 ml de una disolución de ácido clorhídrico al 2% v/v en agua. Los tratamientos se realizaron por triplicado. Tras una hora de lixiviación se filtró el residuo de pólvora sin atacar y se midió el perfil isotópico del estaño en la disolución mediante ICP-MS. Los resultados obtenidos de fracciones molares de cada perfil isotópico del estaño en las mezclas preparadas aparecen en la Tabla 3 junto con el valor de la relación x_{119}/x_{118} y su incertidumbre estándar.

TABLA 3

Fracciones molares del estaño medido en las muestras y relación de fracciones molares de estaño-119 y estaño-118 junto con su incertidumbre estándar

Muestra	x_{nat}	x_{119}	x_{118}	Relación x_{119} / x_{118}	Incertidumbre Relación
A1	1,0954	0,0639	0,0224	2,86	0,06
A2	1,1023	0,0599	0,0209	2,87	0,08
A3	1,1350	0,0398	0,0136	2,92	0,12
B1	1,0302	0,0697	0,0713	0,978	0,010
B2	1,0822	0,0484	0,0492	0,984	0,017
B3	1,1365	0,0259	0,0261	0,993	0,024
C1	1,0975	0,0208	0,0640	0,325	0,010
C2	1,1157	0,0170	0,0525	0,325	0,010
C3	1,1456	0,0112	0,0335	0,334	0,020

ES 2 320 085 B2

5 Como se puede observar, la relación de fracciones molares entre estaño-119 y estaño-118 encontrada en todas las muestras, se corresponde con la relación utilizada en la marca, mostrada en la Tabla 2, dentro de la incertidumbre estándar de la medida. Es importante indicar que la cantidad de marca añadida a la pólvora era muy inferior a la cantidad de estaño natural que posee la pólvora como impureza, por lo que los valores absolutos de las fracciones molares de los perfiles isotópicos de la marca son siempre inferiores a 0,1 y, en muchos casos, cercanos a 0,02 lo que da una idea de la alta fiabilidad del marcaje aún a muy bajas concentraciones de marca respecto al elemento natural.

10 Referencias bibliográficas

- 10 (1) Richard P. **Welle**. "Isotopic taggant method and composition". Pat. no. US 5,760,394.
- 15 (2) Richard P. **Welle**. "Fragmented taggant coding system and method with application to ammunition tagging". Pat. no. US 7,112,445.
- (3) Lufei **Lin**, John **Helfrick**, Sundar **Vasudevan**, Le Ann **Bell**, Mark G. **Wisnosky**. "Methods for tagging and authenticating inks by using compositions". Pat. Pub. no. US 2007/0111314.
- 20 (4) **Jean-Pierre** Frideling "Procédé de marquage isotopique de produits et ses applications notamment á la lutte contre la contrefaçon". Pat. Pub. no. EP 1677105.
- (5) Philip D.P. **Taylor** "Isotopic Composition of the Elements, 2001". *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2005, 34, 57-67.
- 25 (6) José Angel **Rodríguez-Castrillón**, Mariella **Moldovan**, Jorge Ruiz **Encinar** & J. Ignacio **García Alonso**. "Isotope pattern deconvolution for internal mass bias correction in the characterisation of isotopically enriched spikes". *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23, 318-324.

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 320 085 B2

REIVINDICACIONES

1. Método para el marcaje e identificación de objetos manufacturados, sustancias y organismos que comprende:

- a) La preparación de un trazador por mezcla de dos o más perfiles isotópicos alterados, distintos y conocidos, de un mismo elemento químico con al menos tres isótopos estables, en una determinada relación molar entre dichos perfiles isotópicos.
- b) La medida de las abundancias isotópicas de tres o más isótopos de dicho elemento en una alícuota del trazador mediante Espectrometría de Masas.
- c) El cálculo de la fracción molar de todos los perfiles isotópicos esperados en el trazador incluyendo la fracción molar del perfil isotópico del elemento de abundancia isotópica natural y las de los dos o más perfiles isotópicos alterados.
- d) La adición del trazador al producto a marcar.
- e) La medida de las abundancias isotópicas de tres o más isótopos de dicho elemento en una muestra extraída del producto marcado mediante Espectrometría de Masas.
- f) El cálculo de la fracción molar de todos los perfiles isotópicos esperados en el producto marcado incluyendo la fracción molar del perfil isotópico del elemento de abundancia isotópica natural y las de los dos o más perfiles isotópicos alterados añadidos como marca; y
- g) La identificación del producto mediante la comparación de la relación de fracciones molares medidas para los distintos perfiles isotópicos alterados tanto en el producto marcado como en el trazador.

2. Método según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el elemento químico es Mg, Si, S, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Ge, Se, Sr, Zr, Mo, Ru, Pd, Cd, Sn, Te, Ba, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf, W, Os, Pt, Hg ó Pb, en cualquier forma física o química.

3. Método según la reivindicación 1 donde la medida de las abundancias isotópicas del elemento en el trazador y en el producto marcado se realiza mediante Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo.

4. Método según la reivindicación 1 donde el cálculo de las fracciones molares de cada perfil isotópico en el trazador y en el producto marcado se realiza mediante cualquier proceso matemático que proporcione las fracciones molares de cada perfil isotópico.

5. Método según la reivindicación 4 donde el proceso matemático es la regresión lineal múltiple o la deconvolución de perfiles isotópicos.

6. Método según la reivindicación 1 que además comprende la lixiviación, preconcentración y/o separación del elemento químico presente en el producto, previo a su medida por Espectrometría de Masas.

7. Método según la reivindicación 1 donde el trazador se añade a un nutriente, medio de cultivo, al agua o al suelo para su incorporación en un organismo vivo.

8. Método según la reivindicación 1 donde el trazador se añade a un precursor del producto a marcar durante el proceso de fabricación y no al producto final.

9. Método según la reivindicación 1 donde la medida de las abundancias isotópicas del elemento no se realiza sobre el producto marcado sino sobre los residuos de dicho producto encontrados tras el curso de una reacción química, un proceso físico o un proceso de degradación biológica.

10. Método según la reivindicación 9, **caracterizado** porque el producto marcado es un explosivo, y la reacción o proceso es una explosión.

11. Uso del producto marcado según el método de la reivindicación 1 para marcar otros productos derivados del mismo, o que lo utilizan en su composición.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 320 085

② Nº de solicitud: 200900485

③ Fecha de presentación de la solicitud: 13.02.2009

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 1677105 A1 (INNOVATION & CHIMIE FINE) 05.07.2006, página 3, líneas 24-33.	1-11
A	WO 0067017 A1 (THE ROCKEFELLER UNIVERSITY) 09.11.2000, página 5, líneas 2-15.	1-11
A	US 5760394 A (WELLE) 02.06.1998, reivindicación 1.	1-11
A	US 7112445 B1 (WELLE) 26.09.2006, reivindicaciones.	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

30.04.2009

Examinador

J. García-Cernuda Gallardo

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

G01N 33/22 (2006.01)

G01N 33/02 (2006.01)

G01N 33/15 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.04.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SÍ
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SÍ
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 1677105 A1	05.07.2006
D02	WO 0067017 A1	09.11.2000
D03	US 5760394 A	02.06.1998
D04	US 7112445 B1	26.09.2006

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un método par el marcado e identificación de objetos manufacturados, sustancias y organismos basado en la adición al producto que va a ser marcado de una mezcla conocida de dos o más perfiles isotópicos de un mismo elemento químico enriquecidos en distintos isótopos estables., y la medición de la relación de fracciones molares entre esos perfiles isotópicos presentes en el producto mediante espectrometría de masas para su identificación. El método incluye varias etapas de preparación de un trazador, medición de abundancias isotópicas, cálculo de la fracción molar de todos los perfiles isotópicos, adición del trazador, medición de las abundancias isotópicas de tres o más isótopos, cálculo de la fracción molar de los perfiles isotópicos e identificación del producto mediante comparación de la relación de las fracciones molares medidas.

Los documentos D01, D02, D03 y D04 se refieren a diversas aplicaciones de marcado isotópico para identificar o estudiar diversas materias. No se recogen en ellos las fases reivindicadas en el método de la solicitud. Estos documentos reflejan el estado de la técnica pero no anticipan las características técnicas reivindicadas por la solicitud.

Se considera que la solicitud cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva.