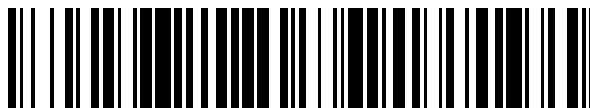


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 359 411**

21 Número de solicitud: 200930865

51 Int. Cl.:

**G07D 7/12** (2006.01)

**B01J 13/02** (2006.01)

**B82Y 40/00** (2011.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

12

## PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **19.10.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.2011**

Fecha de la concesión: **22.03.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **03.04.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**03.04.2012**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA  
CAMPUS PZ. SAN FRANCISCO EDF.  
INTERFACULTADES, PEDRO CERBUNA, 12  
50009 ZARAGOZA, ES**

72 Inventor/es:

**ARRUEBO GORDO, MANUEL;  
YAGÜE GÓMEZ, CLARA y  
SANTAMARIAA RAMIRO, JESUS**

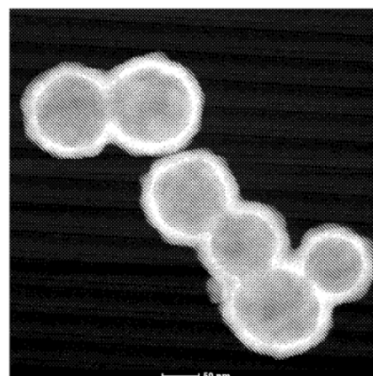
74 Agente/Representante:

**Pons Ariño, Ángel**

54 Título: **MÉTODO DE AUTENTICACIÓN DE OBJETOS.**

57 Resumen:

Sistema y procedimiento de autenticación de objetos. Se describe un sistema de identificación y verificación y un procedimiento de dicho sistema de identificación y verificación de documentos basado en la utilización de nanopartículas embebidas o adsorbidas en el soporte del documento haciendo uso de sus diferentes características ópticas de reflectancia para lograr, mediante la combinación de varias nanopartículas con unas características propias cada una, una alta efectividad en la identificación de falsificaciones.



**FIG. 1**

**ES 2 359 411 B1**

## DESCRIPCIÓN

Método de autenticación de objetos.

5 **Objeto de la invención**

La presente invención se refiere a un sistema y un método de identificación de documentos o cualquier otro soporte en papel, como el papel moneda, equipos, bienes de consumo u otros soportes tales como líquidos.

10 El objeto de la invención consiste en un sistema y un método de identificación y verificación de una serie de marcadores consistentes en nanopartículas embebidas o formando un recubrimiento sobre el soporte.

**Antecedentes de la invención**

15 Entre los usos previos dados a las nanopartículas compuestas por un núcleo dieléctrico y una carcasa metálica, distintos grupos de investigación de todo el mundo las han utilizado en medicina para la ablación térmica de células tumorales, de manera que se inyectan en un tumor y se aplica externamente un láser en la región del infrarrojo cercano (NIR) de la longitud de onda a la que absorben o difractan las partículas y estas se calientan, produciendo la muerte por elevación de la temperatura del tejido tumoral tal y como se refleja en las patentes US2002103517-A1 o en  
20 US6530944-B2 y en varios documentos de divulgación científica.

También se han patentado algunos tipos de nanopartículas como material de relleno en pinturas para conseguir pinturas térmicamente aislantes tal y como aparece descrito en la patente americana US6344272-B1 a nombre de UNIV RICE WILLIAM MARSH.

25 También son conocidas sus propiedades ópticas de resonancia de plasmón que las hacen interesantes para ser usadas como agentes de contraste en imagen médica (mediante tomografía fotoacústica) y su uso aparece descrito en diversos documentos tales como en las patentes US2002187347-A1; US7144627-B2. También se han utilizado para accionar un sensor actuado ópticamente en las patentes US2004214001-A1 y US7371457-B2.

30 En otras aplicaciones similares se considera también el uso de nanopartículas como válvulas accionadas ópticamente, dicho uso aparece reflejado en documentos tales como *Optically controlled valves for microfluidics devices*. Sershen, S.R., Ng, M.A., Halas, N.J., Beebe, D., West, J.L. *Advanced Materials*, 17 (2005): 1366-1368.

35 En la actualidad existen otras nanopartículas inorgánicas cuyo uso va dirigido al mareaje óptico. Sin embargo, estas nanopartículas están basadas en carbono (p.e., nanotubos de carbono) o en quantum dots (nanoestructuras semiconductoras que confinen el movimiento, en las tres direcciones espaciales, de los electrones de la banda de conducción, los huecos de la banda de valencia, o excitones (pares de enlaces de electrones de conducción de banda y huecos de banda de valencia, CdSe, CdS, CdTe, etc.) (p.e., ©Evident Technologies, Inc.). Dichos materiales emiten en una  
40 longitud de onda única dentro del infrarrojo cercano.

La patente de invención US20070165209 describe un método y un aparato de aplicación de etiquetas o identificadores de seguridad a documentos o billetes para, así, evitar la falsificación de los mismos. Dichos identificadores pueden tener forma de nanoetiquetas que pueden ser nanopartículas metálicas activas en Raman.

45 Más específicamente las nanopartículas de oro pueden llegar a calentar un área 1000 veces superior a su tamaño cuando son excitadas con un láser de una determinada longitud de onda. Dicha propiedad se ha usado para producir la ablación fototérmica de tumores *in vitro* e *in vivo* como se ha dicho anteriormente. Estas nanopartículas están formadas por un núcleo dieléctrico (sílice) y una carcasa de oro o de cualquier otro metal noble (i.e., plata, platino, cobre).  
50 Variando las dimensiones relativas entre los materiales que constituyen núcleo y la carcasa se consigue modificar las propiedades del plasmón de resonancia (longitud de onda de la extinción óptica óptima) del oro haciendo que absorban luz en la región del infrarrojo cercano (NIR). Esta región del infrarrojo cercano (entre 800 y 1200 nm) es interesante en aplicaciones biomédicas ya que los tejidos son transparentes en dicha región, no absorbiendo la luz del haz incidente. Se trata de la llamada “ventana del agua”. Así, si se irradia un tejido con cualquier láser de una longitud de onda  
55 dentro de ese rango, dicho tejido no elevará su temperatura. Sin embargo, si el tejido se infiltra con nanopartículas de oro/sílice la aplicación de un láser en la zona causaría muerte celular por hipertermia. Hay autores que han estudiado el efecto de distintas geometrías y formas/espesores de las nanopartículas en la absorción de radiación IR, pero siempre desde el punto de vista de la utilización biomédica, en fototerapia y ablación térmica.

60 **Descripción de la invención**

Se propone un sistema de autenticación de objetos diversos (documentos de identidad, billetes de banco, papel moneda, etiquetas de artículos de lujo, etc.) basado en la utilización de nanopartículas que poseen un patrón característico de absorción de radiación en el infrarrojo cercano (NIR, de su acrónimo en inglés). Para ello se han sintetizado  
65 nanopartículas híbridas formadas por un núcleo dieléctrico de sílice recubiertas con una capa de oro que presentan patrones de absorción que son modificables en función de las dimensiones del núcleo dieléctrico y del espesor de la capa metálica. Una combinación dada de dimensiones proporciona una absorbancia definida a una determinada longitud de onda (p.e., 808 nm) y no a otra en la región del espectro.

Además, en esa región del espectro, llamada “ventana del agua” son pocos los materiales que absorben la luz. Es decir, hay una región en el espectro entre 800 y 1200 nm donde por debajo de ella absorben la luz los materiales que llevan cromóforos y por encima los materiales que contienen agua. Por ejemplo, si aplicamos una radiación láser sobre nuestra piel de una longitud de onda en esa región entre 800 y 1200 nm nuestra piel y nuestros huesos no la absorberían y serían transparentes a ella, como hemos dicho anteriormente. Esto tiene obviamente un gran interés en aplicaciones médicas, tal y como se ha comentado en el apartado anterior, y por ello son muchos los trabajos que han intentado desarrollar nanopartículas de este tipo para diversos escenarios en biomedicina (mareaje de células, hipertermia, etc.) donde las partículas actúan como blancos de radiación.

La aplicación del objeto de la invención es claramente distinta, las nanopartículas compuestas por un núcleo dieléctrico y una carcasa metálica se utilizan en esta invención para autenticar objetos a los cuales se les han incorporado las citadas nanopartículas, debido a que dichas nanopartículas absorben en esa región del NIR y absorben exclusivamente a una determinada longitud de onda. El interés práctico y sus ventajas resultan evidentes, ya que estas partículas son altamente sofisticadas y su fabricación se encuentra fuera del alcance de la mayor parte de los laboratorios de investigación, y por supuesto de los falsificadores, a pesar de ello pueden fabricarse con un coste reducido, dado su tamaño nanométrico son invisibles al ojo e incluso a los microscopios ópticos, no cambian las propiedades fundamentales del material, proporcionan un medio de autenticación basado en propiedades fáciles de leer (absorción de luz a una longitud de onda dada, complementada en su caso por medidas magnéticas si procede), pueden introducirse con facilidad tanto en materiales basados en papel (p.e. celulosa, algodón, lino, etc.), como en fibras textiles y polímeros, pueden dispersarse en un líquido para ser utilizadas como tintas, a diferencia de otros sistemas basados en nanopartículas, que suelen trabajar con unas características de absorción fijas para un sistema dado, el sistema propuesto en esta invención presenta alta flexibilidad en su configuración de absorción de luz, siendo posibles infinitos patrones de absorbancia dependiendo de las características de las nanopartículas utilizadas.

En una primera realización del objeto de la invención se propone la utilización de una combinación de estas nanopartículas para conseguir una marca óptica (y en su caso magnética si se utilizan en combinación con nanopartículas magnéticas, si procede) característica y exclusiva para hacer imposible la copia de artículos marcados o embebidos con dichas nanopartículas. Esta aplicación es claramente distinta a las ya conocidas ya que las nanopartículas compuestas por un núcleo dieléctrico y una carcasa metálica descritas en esta invención se utilizan para autenticar objetos debido a que absorben en esa región del NIR y absorben exclusivamente a una determinada longitud de onda.

En otra realización del objeto de la invención también se propone la posible utilización de una combinación de varios tipos de nanopartículas para conseguir una marca óptica (o en su caso magnética, o combinada) característica y exclusiva para hacer prácticamente imposible la copia de artículos marcados o embebidos con dichas nanopartículas su relación tamaño del núcleo/tamaño de la carcasa para conseguir huellas ópticas que sean características y exclusivas para evitar la falsificación de no sólo papel moneda, sino también equipos, bienes de consumo de alto valor añadido, etc.

### Descripción de los dibujos

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1.- Muestra una imagen TEM de las nanopartículas sintetizadas.

Figura 2.- Muestra una gráfica de absorbancia de nanopartículas sílice/oro de tamaño de núcleo 50 nm con un máximo de absorbancia a 826 nm.

Figura 3.- Muestra una gráfica absorbancia de nanopartículas sílice/oro de tamaño de núcleo 100 nm con un máximo de absorbancia a 713 nm.

### Realización preferente de la invención

A la vista de las figuras se describe a continuación un modo de realización preferente del procedimiento objeto de esta invención.

Para la realización del objeto de la invención se han sintetizado dos tipos de nanopartículas sílice/oro con distintos tamaños relativos para conseguir distintas propiedades de absorción de su plasmón de resonancia. Para ello se utilizan técnicas clásicas de química húmeda para sintetizar los materiales. Se emplea la técnica sol-gel para el núcleo dieléctrico de sílice mediante el método de Stöber y mediante siembra y crecimiento secundario para obtener la corteza de oro de acuerdo con el método descrito por Oldenburg y cols.

Se obtienen así nanopartículas síliceas funcionalizadas con grupos amino para conseguir la cristalización heterogénea en su superficie de unas partículas de oro (preparadas separadamente) que crecen hasta formar capas de dicho material tras sucesivas etapas de recrecimiento con un precursor de oro (ácido cloroaurico).

Una vez obtenidas las nanopartículas estas se caracterizan mediante:

5 - Microscopía de transmisión electrónica para determinar el tamaño de las nanopartículas. Se ha usado el equipo Dual Beam (Nova™ 200 NanoLab) para distinguir el núcleo dieléctrico de la corteza hecha de oro.

- Alta resolución en microscopía de transmisión electrónica para llevar a cabo difracción de electrones y corroborar la naturaleza cristalina de la corteza de oro que rodea el núcleo amorfo de sílice. Para ello se ha usado un HRTEM de TEI Instruments.

10 - Adsorción/desorción de nitrógeno, para determinar la superficie específica de los materiales sintetizados. Mediante un equipo de adsorción de Nitrógeno de Micromeritis.

- Espectroscopia de correlación fotónica, para determinar el tamaño hidrodinámico de las nanopartículas en dispersión en distintos medios y a distintos pHs en un equipo Malvern Zeta Sizer 2000.

15 - Termogravimetría, para determinar la cantidad de grupos amino en la superficie antes de hacer crecer la corteza de oro sobre los núcleos dieléctricos.

20 - Espectrometría Analítica de Absorción y Emisión Atómica (ICP), para determinar la composición elemental de los materiales.

- Espectroscopia de rayos X (XPS), para determinar la cantidad atómica de elementos que constituyen la superficie de las nanopartículas así como los enlaces encontrados.

25 - Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) en cámara catalítica (DRIFT), para determinar los enlaces e interacciones entre los materiales, sus coberturas y sus funcionalizaciones.

- Espectroscopia UV-VIS-NIR para evaluar los coeficientes de extinción y saber si las nanopartículas sintetizadas absorben o dispersan la luz en el rango del infrarrojo cercano de 800 a 1200 nm.

30 - Estudio de la reproducibilidad de la síntesis y de la estabilidad de las nanopartículas formadas a lo largo del tiempo y bajo condiciones de almacenaje estándar en presencia y ausencia de luz.

35 En la Figura 1 se puede observar la morfología de las nanopartículas sintetizadas.

En la Figura 2 y 3 se puede observar como, variando las proporciones entre el tamaño del núcleo y el tamaño de la corteza se consiguen espectros de absorción en la región del infrarrojo cercano característicos de cada nanopartícula.

## REIVINDICACIONES

1. Método de autenticación de objetos que comprende nanopartículas de núcleo dieléctrico y corteza metálica, y una fuente de luz en el infrarrojo cercano **caracterizado** porque comprende:

- sintetizar el núcleo dieléctrico mediante técnica sol-gel y la corteza metálica mediante siembra y crecimiento secundario,
- funcionalizar con grupos aminos para producir enlaces covalentes entre unas nanopartículas de oro sintetizadas separadamente y los núcleos,
- crecimiento de una capa de oro mediante recrecimiento con un precursor de oro para definir la corteza metálica configurando una nanopartícula,
- caracterizar las nanopartículas obtenidas en el paso anterior mediante la siguientes operaciones:
  - determinar el tamaño de las nanopartículas por microscopía de transmisión electrónica,
  - validar la naturaleza cristalina de la corteza metálica por alta resolución en microscopía de transmisión electrónica mediante difracción de electrones,
  - determinar la superficie específica de los materiales sintetizados por adsorción y desorción de nitrógeno,
  - medir el tamaño hidrodinámico de las nanopartículas en dispersión en distintos medios por espectroscopia de correlación fotónica,
  - medir la cantidad de grupos amino en superficie antes de hacer crecer la corteza metálica sobre los núcleos dieléctricos mediante termogravimetría,
  - determinar la composición elemental de los materiales por espectrometría analítica de absorción y emisión atómica,
  - medir la cantidad atómica de elementos que constituyen la superficie de las nanopartículas así como los enlaces encontrados por espectroscopia de rayos X,
  - determinar los enlaces e interacciones entre los materiales, sus coberturas y sus funcionalizaciones mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en cámara catalítica, y
  - evaluar los coeficientes de extinción por espectroscopia UV-VIS-NIR,
- añadir nanopartículas a un objeto a autenticar,
- aplicar luz a una determinada longitud de onda, y
- verificar la absorción de dicha luz a determinada longitud de onda por parte de las nanopartículas y por tanto la autenticidad del objeto a autenticar.

2. Método según reivindicación 1 **caracterizado** porque el precursor de oro es ácido cloroáurico.

3. Método según reivindicación 1 **caracterizado** porque el núcleo dieléctrico es un óxido inorgánico, y la corteza metálica es un metal seleccionado de entre: oro, plata, platino y cobre.

4. Método según reivindicación 3 **caracterizado** porque el óxido inorgánico del núcleo es  $\text{SiO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ .

5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque adicionalmente comprende definir un patrón específico de absorbancia consistente en una combinación de nanopartículas de distintas dimensiones de núcleo y de corteza metálica, así como de diferentes naturalezas de los materiales que constituyen dicho núcleo y dicha corteza metálica.

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque el núcleo de las nanopartículas es poroso, y está adaptado para albergar una tercera especie en el interior de los poros.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque adicionalmente comprende añadir nanopartículas magnéticas que actúan como elementos adicionales de seguridad contra falsificación.

8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque las nanopartículas forman cadenas lineales, o matrices multidimensionales.

9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque las nanopartículas tienen una geometría que se selecciona de una entre: nanoesferas, nanohilos, nanobarras (nanorods), tetraedros y cubos.

- 5
10. Uso del método descrito en las reivindicaciones anteriores para autenticar papel moneda.
11. Uso del método descrito en las reivindicaciones 1 a 9 para autenticar documentos.
12. Uso del método descrito en las reivindicaciones 1 a 9 para autenticar fluidos tales como perfumes.
- 10
13. Uso del método descrito en las reivindicaciones 1 a 9 para autenticar equipos.
14. Uso del método descrito en las reivindicaciones 1 a 9 para autenticar bienes de consumo de alto valor añadido (p.e., ropa, calzado, complementos, etc.).

15

20

25

30

35

40

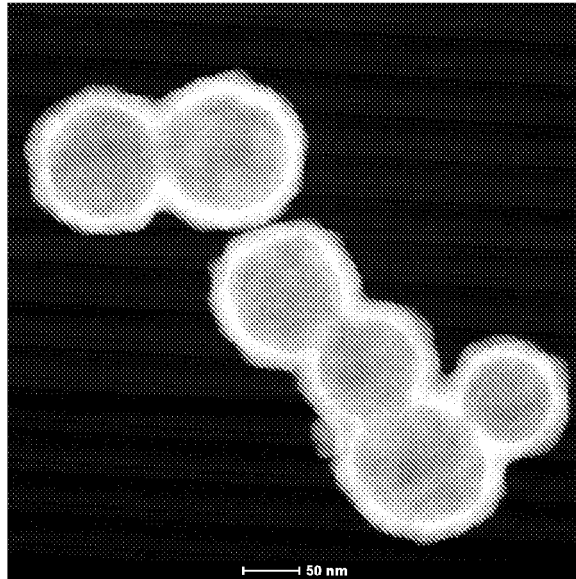
45

50

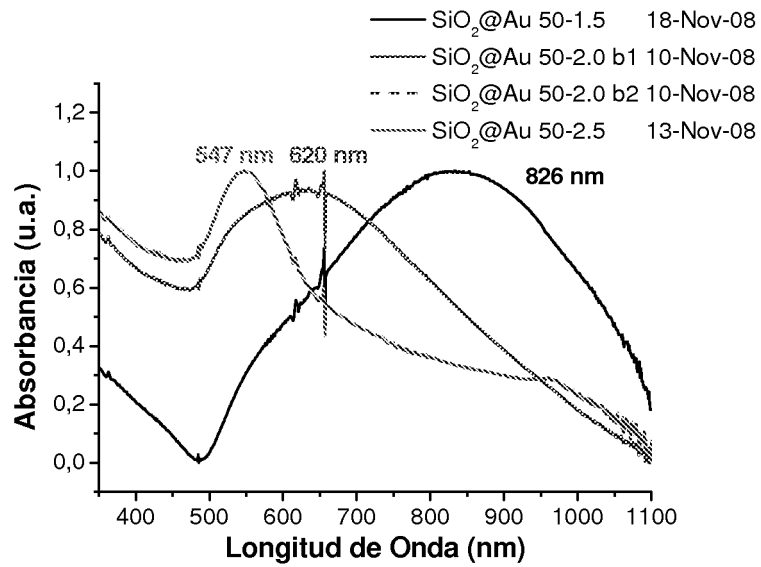
55

60

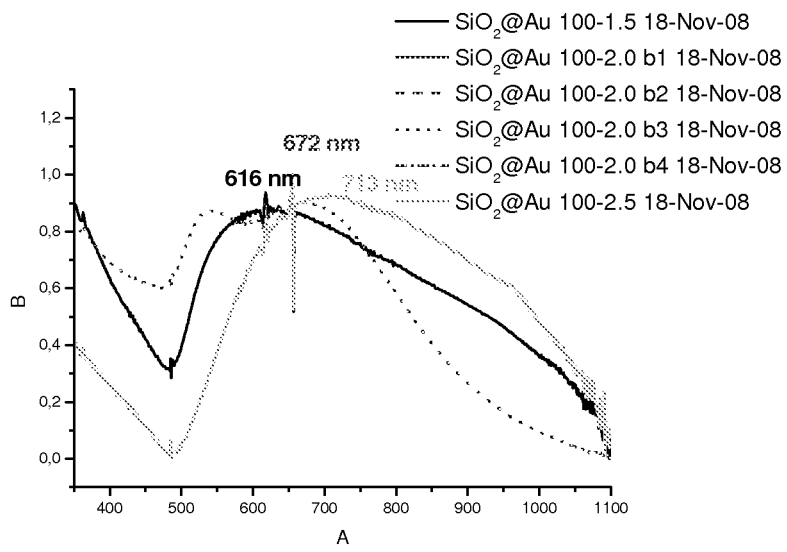
65



**FIG. 1**



**FIG. 2**



**FIG. 3**



21 N.º solicitud: 200930865

22 Fecha de presentación de la solicitud: 19.10.2009

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	WO 2009117124 A1 (NANOSPECTRA BIOSCIENCES INC et al.) 24.09.2009, párrafos [44-51],[66- 69],[81-84]; reivindicaciones43-45; figuras 1B,2.	1-14
Y	KAH, J.C.Y. et al. Synthesis of gold nanoshells based on the deposition-precipitation process. Gold bulletin. 2008, Vol. 41, Nº 1, páginas 23-36, ISSN 0017-1557 (impreso).	1-14
A	Varios autores Difracción de electrones. Wikipedia, 28 de junio de 2009 [en línea], [recuperado el 15.04.2011]. Recuperado de Internet <URL:http://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Difracci%C3%B3n_de_electrones&oldid=27596366#Utilizaci.C3.B3n>	1
A	ARIAS, JL et al. Magnetite/poly(alkylcy anoacrylate) (core/shell) nanoparticles as 5-Fluorouracil delivery systems for active targeting. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2008, Vol. 69, Nº 1, páginas 54-63. <DOI:10.1016/j.ejpb.2007.11.002>	1
A	Varios autores. Dynamic light scattering. Wikipedia. 22.09.2009 [en línea], [recuperado el 15.04.2011] Recuperado de Internet <URL:http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Dynamic_light_scattering&oldid=315411631>	1
A	MANDAL, S. et al. Synthesis of a stable gold hydrosol by the reduction of chloroaurate ions by the amino acid, aspartic acid. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), October 2002, Vol. 114, No. 5, páginas 513–520.	1
A	Varios autores Atomic absorption spectroscopy. Wikipedia, 23 de septiembre de 2009 [en línea], [recuperado el 15.04.2011]. Recuperado de Internet <URL:http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Atomic_absorption_spectroscopy&oldid=315758271>	1
A	Varios autores Atomic emission spectroscopy. Wikipedia, 18 de julio de 2009 [en línea], [recuperado el 15.04.2011]. Recuperado de Internet <URL: http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Atomic_emission_spectroscopy&oldid=302726277>	1
A	Varios autores. X-ray absorption spectroscopy. Wikipedia, 9 de septiembre de 2009 [en línea], [recuperado el 15.04.2011]. Recuperado de Internet <URL: http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=X-ray_absorption_spectroscopy&oldid=312695639>	1

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  
05.05.2011

Examinador  
A. Figuera González

Página  
1/7



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

- ① N.º solicitud: 200930865  
② Fecha de presentación de la solicitud: 19.10.2009  
③ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	EP 1646057 A2 (EUROP CENTRAL BANK) 12.04.2006, resumen.	7
Y	DE 102007061979 A1 (GIESECKE & DEVRIENT GMBH) 25.06.2009, resumen; página 18, línea 15 – página 21, línea 29; página 24, líneas 14-28; figuras 6A-6B.	8

#### 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 n.º:

Fecha de realización del informe  
05.05.2011

Examinador  
A. Figuera González

Página  
2/7

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**G07D7/12** (2006.01)

**B01J13/02** (2006.01)

**B82Y40/00** (2011.01)

**B82Y30/00** (2011.01)

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

G07D, B01J, B82Y

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

INVENES, EPODOC, WPI, TXTEN, Internet, INSPEC, COMPENDEX, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 05.05.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1 - 14	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1 - 14	<b>NO</b>

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 se publica.

**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	WO 2009117124 A1 (NANOSPECTRA BIOSCIENCES INC et al.)	24.09.2009
D02	KAH, J.C.Y. et al. Synthesis of gold nanoshells based on the deposition-precipitation process. Gold bulletin. 2008, Vol. 41, Nº 1, páginas 23-36, ISSN 0017-1557 (impreso)	2008
D03	Varios autores Difracción de electrones. Wikipedia, 28 de junio de 2009 [en línea], [recuperado el 15.04.2011]. Recuperado de Internet <URL:http://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Difracci%C3%B3n_de_electrones&oldid=27596366#Utilizaci.C3.B3n>	28.06.2009
D04	ARIAS, JL et al. Magnetite/poly(alkylcy anoacrylate) (core/shell) nanoparticulas 5-Fluorouracil delivery systems for active targeting. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2008, Vol. 69, Nº1, páginas 54-63. <DOI:10.1016/j.ejpb.2007.11.002>	2008
D05	Varios autores. Dynamic light scattering. Wikipedia. 22.09.2009 [en línea], [recuperado el 15.04.2011] Recuperado de Internet <URL:http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Dynamic_light_scattering&oldid=315411631>	22.09.2009
D06	MANDAL, S. et al. Synthesis of a stable gold hydrosol by the reduction of chloroaurate ions by the amino acid, aspartic acid. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), October 2002, Vol. 114, No. 5, páginas 513–520.	
D07	Varios autores Atomic absorption spectroscopy. Wikipedia, 23 de septiembre de 2009 [en línea], [recuperado el 15.04.2011]. Recuperado de Internet <URL:http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Atomic_absorption_spectroscopy&oldid=315758271>	
D08	Varios autores Atomic emission spectroscopy. Wikipedia, 18 de julio de 2009 [en línea], [recuperado el 15.04.2011]. Recuperado de Internet <URL: http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Atomic_emission_spectroscopy&oldid=302726277>	
D09	Varios autores. X-ray absorption spectroscopy. Wikipedia, 9 de septiembre de 2009 [en línea], [recuperado el 15.04.2011]. Recuperado de Internet <URL: http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=X-ray_absorption_spectroscopy&oldid=312695639>	
D10	EP 1646057 A2 (EUROP CENTRAL BANK)	12.04.2006
D11	DE 102007061979 A1 (GIESECKE & DEVRIENT GMBH)	25.06.2009

**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**

**REIVINDICACIÓN 1**

Se considera que el documento D01 es el documento del estado de la técnica más próximo al objeto de la reivindicación 1.

En el documento D01 se describe un sistema de toma de imágenes de banda estrecha que utiliza nanopartículas que absorben en el infrarrojo cercano.

Se usa un agente de contraste formado por una pluralidad de nanopartículas, y diseñado para absorber la luz de forma preferente en una o más longitudes de onda en la zona del infrarrojo. La toma de la imagen se realiza iluminando con una fuente de luz el elemento que se quiere identificar. Si el agente de contraste no está presente, el blanco refleja la luz infrarroja y se puede detectar la intensidad de esta luz reflejada. Pero si el agente de contraste está presente, una parte de la luz que lo ilumina será absorbida y se reflejará menos luz. Se puede utilizar un detector para identificar una o más regiones del área iluminada en las que la luz reflejada tiene una intensidad menor lo que indica la presencia de nanopartículas. Véase D01, párrafos 44 a 47 y reivindicaciones 43 a 45.

Una posible aplicación descrita en el documento D01 es la identificación de objetos marcados con un agente de contraste fijado al objeto. Aunque cualquier objeto puede ser marcado con los agentes de contraste descritos con fines de identificación, se pueden citar como ejemplo, tarjetas de identificación de alta seguridad, instrumentos financieros como cheques o diversas formas de dinero), contenedores, embalajes... Véase D01, párrafo 51.

Entre los agentes de contraste adecuados se menciona el uso de nanopartículas con nanocapa de oro y núcleo de sílice. Véase D01, párrafos 66 y 67.

En el documento D01 se describe un método de fabricación de nanopartículas con núcleo de sílice y recubrimiento de oro basado en el crecimiento de coloides de oro sobre un núcleo de sílice funcionalizado con grupos amino y un crecimiento posterior de la superficie de oro anterior hasta formar un recubrimiento completo en un medio con ácido cloroáurico. El espectro de extinción se refleja en la figura 2 y se evalúa usando un espectrómetro UV-Vis. Véase D01, párrafo 84 y figura 2.

Así pues la diferencia entre el objeto de la reivindicación 1 y lo divulgado en el documento D01 es que en el documento D01 no se describe la síntesis de los núcleos de sílice mediante la técnica sol-gel ni la caracterización de las nanopartículas salvo la mención de la determinación de los coeficientes de extinción.

Sin embargo, en el documento D02 se describe la síntesis de nanopartículas con capa de oro que reúne todas las características técnicas reivindicadas. Véase D02, apartados "Synthesis of silica core and surface functionalization" "DP process of seeding gold hydroxide nanoparticles" y "Growth of Shell" en la página 26, el primer párrafo del apartado "Discussion" en las páginas 31 y 32 así como la figura 1.

En el documento D02 también se describen dos maneras de caracterizar las nanopartículas fabricadas en el apartado "Characterization of gold nanoshells" en las páginas 26 y 27. Se trata de la determinación del tamaño medio y la distribución de tamaños utilizando la microscopía de transmisión electrónica (TEM en sus siglas inglesas) y de la medida de los espectros de extinción utilizando espectroscopía UV-Vis.

Así pues, para el experto en la materia, enfrentado al problema de fabricar las nanopartículas necesarias para poner en práctica las enseñanzas del documento D01, habría resultado evidente recurrir a las enseñanzas del documento D02, obteniéndose como resultado un método que responde a las exigencias de la reivindicación 1 salvo que no se mencionan explícitamente el resto de las operaciones de caracterización reivindicadas.

No obstante, se considera que dichas operaciones de caracterización responden al uso conocido de técnicas de caracterización también conocidas y que además no parece requerir la solución de ningún problema. Véanse los siguientes documentos:

- D03: en el apartado "utilización" se explica que la difracción de electrones es frecuentemente utilizada en física y química de sólidos para estudiar la estructura cristalina de los sólidos. Estos experimentos se realizan normalmente utilizando un microscopio electrónico por transmisión (MET o TEM por sus siglas en inglés)
- D04: en la página 56, apartado "2.2.2.2. Specific surface area" se indica que para determinar la superficie específica de unas nanopartículas de tipo núcleo con recubrimiento han empleado la adsorción de nitrógeno de acuerdo con el método BET
- D05: la espectroscopía de correlación fotónica es una técnica que se puede usar para determinar la distribución de tamaños de pequeñas partículas en suspensión
- D06: en la página 516, en el párrafo anterior a la figura 1, se explica que cuando se realiza un análisis termogravimétrico de nanopartículas de oro recubiertas de ácido aspártico se producen pérdidas de peso a dos temperaturas diferentes lo que demuestra que existen dos modos de fijarse en amino ácido a la superficie de la nanopartícula de oro.
- D07 y D08: es sobradamente conocido que la espectrometría analítica de absorción atómica así como la de absorción atómica se usan para determinar la composición elemental tal y como se ilustra con estos artículos de la wikipedia.
- D09: la espectroscopía de rayos X se utiliza de forma habitual para determinar la estructura geométrica y electrónica local de la materia.
- D10: en la página 283 se explica que el estudio de la estructura de las nanopartículas con núcleo y recubrimiento se realiza también usando la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, mostrándose los resultados en la figura 7

Por lo tanto se considera que su empleo en el método objeto de la reivindicación 1 es una simple opción de diseño que no implica que exista actividad inventiva.

En conclusión, la reivindicación independiente 1 no reúne el requisito de actividad inventiva de acuerdo con lo estipulado en el artículo 8 de la Ley de Patentes.

#### **REIVINDICACIONES 2 a 5 y 9.**

Tanto en el documento D01 (véase párrafo 84) como en el documento D02 (véase página 26 y figura 1) se emplea ácido úrico como precursor de oro.

Tanto en el documento D01 como en el documento D02 las nanopartículas descritas tienen el núcleo de sílice, que es un material dieléctrico inorgánico y la corteza de oro. Véase D01, párrafos 66 y 84 y D02, apartado "Introduction", página 24 y D02, párrafo 66.

En el documento D01 se describe la posibilidad de usar más de un tipo de nanopartículas para absorber de forma preferente determinada longitud de onda. También se describe la posibilidad de ajustar la absorción a una determinada longitud de onda cuando las nanopartículas tiene una capa y un núcleo cambiando la relación entre el tamaño de la capa y del núcleo. Véase D01, párrafo 67.

En el documento D01 se considera la posibilidad de los materiales tengan forma de nanopartículas con una capa y un núcleo, nanoesferas huecas, nanobarras (nanorods), nanocubos entre otros. Véase D01, párrafo 66.

Por lo tanto las reivindicaciones 2 a 5 y 9 no aportan ninguna característica técnica que no sea ya conocida en el estado de la técnica.

En conclusión las reivindicaciones dependientes 2 a 5 y 9, que dependen de reivindicaciones que carecen de actividad inventiva, carecen a su vez de actividad inventiva.

#### **REIVINDICACIÓN 6.**

En el documento D01 se considera la posibilidad de que pigmentos absorbentes en el infrarrojo cercano estén contenidos dentro de otras partículas. Véase D01, párrafo 66.

Aunque no se dice explícitamente, para el experto en la materia es obvio que una solución para incluir estos pigmentos en el interior de una nanopartícula es que esta nanopartícula tenga poros para alojar el pigmento.

Así pues se considera que la reivindicación 6, dependiente de reivindicaciones anteriores que carecen de actividad inventiva, tampoco tiene actividad inventiva.

#### **REIVINDICACIÓN 7.**

En el documento D11 se describe un método para la identificación y/o autenticación de documento de seguridad en el que se emplean nanopartículas magnéticas. Véase D11, resumen.

Para el experto en la materia enfrentado al problema de conseguir una mayor seguridad hubiera sido obvio el utilizar un método adicional de identificación que aparentemente consiste en una mera yuxtaposición que no plantea ningún problema técnico al usarse al mismo tiempo que el método descrito en el documento D01

Por lo tanto la reivindicación 7, dependiente de reivindicaciones anteriores que no tiene actividad inventiva, carece a su vez de actividad inventiva.

#### **REIVINDICACIÓN 8**

En el documento D12 se describe un elemento de seguridad con partículas de tipo capa metálica-núcleo dieléctrico que pueden distribuirse sobre el sustrato en regiones predefinidas. La funcionalización de la superficie del sustrato sirve para disponer las partículas siguiendo líneas periódicamente o disponerlas en forma de arreglo. Véase D12, resumen, página 18, línea5 a página 21, línea 29, página24, líneas 14-28 y figuras 6a y 6b.

Para el experto en la materia enfrentado al problema técnico de definir una imagen de identificación predefinida, hubiera sido evidente utilizar estas enseñanzas obteniendo como resultado un método que hubiera cumplido las condiciones de la reivindicación 8.

Por lo tanto la reivindicación 8, dependiente de reivindicaciones que carecen de actividad inventiva carece a su vez de actividad inventiva.

#### **REIVINDICACIONES 10 a 14**

Estas reivindicaciones se refieren al uso del método de las reivindicaciones 1 a 9 para diferentes productos sin que aparentemente se trate de usos que planteen ningún problema técnico ni produzcan ningún efecto diferente del esperado.

Por lo tanto, al no tener actividad inventiva el método de las reivindicaciones 1 a 9, tampoco tienen actividad inventiva las reivindicaciones 10 a 14.