

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 738**

51 Int. Cl.:

C09K 11/58 (2006.01)

C09K 11/02 (2006.01)

B42D 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2013 PCT/EP2013/076207**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO2014090867**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2013 E 13802403 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2931834**

54 Título: **Uso de nanocompuestos luminiscentes para la autenticación de documentos de seguridad**

30 Prioridad:

12.12.2012 EP 12382496

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.06.2017

73 Titular/es:

**FÁBRICA NACIONAL DE MONEDA Y TIMBRE -
REAL CASA DE LA MONEDA (50.0%)
C/ Jorge Juan 106
28009 Madrid, ES y
NANOGAP SUB-NM-POWDER, SOCIEDAD
ANONIMA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LÓPEZ QUINTELA, MANUEL ARTURO y
GARCÍA JUEZ, VICENTE**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 614 738 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 nanocompuestos luminiscentes para la autenticación de documentos de seguridad.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a complejos de transferencia de carga (TC) de clústeres cuánticos atómicos (AQC) metálicos, opcionalmente coordinados con ligandos orgánicos, para el uso de los mismos como soportes de autenticación o características anti-falsificación en documentos o artículos de seguridad.

10

Antecedentes de la invención

Como demuestra el gran número de patentes existentes en este campo, el uso de diferentes elementos de seguridad que hacen la falsificación de documentos difícil se ha extendido en años recientes. Algunos de estos elementos son detectables por los seres humanos; mientras tanto otros elementos de seguridad que se incorporan en los documentos requieren el uso de herramientas especiales para la detección de los mismos. Estas herramientas incluyen métodos espectroscópicos tales como espectroscopía de absorción de UV-VIS, espectroscopía de emisión de fluorescencia, espectroscopía de IR o espectroscopía Raman.

15

20

Por tanto, se han incorporado pigmentos o sustancias luminiscentes en varios documentos de seguridad para certificar la autenticidad de los mismos, cuya detección u observación requiere el uso de una luz de excitación en una región particular de longitudes de onda (por ejemplo, luz UV).

25

En la actualidad, los únicos sistemas fluorescentes conocidos que poseen grandes desplazamientos de Stokes, superiores a 200 nm, y tiempos lentos de extinción, superiores a un microsegundo, se basan en iones de tierras raras. Sin embargo, presentan múltiples desventajas tales como: la difícil incorporación de los mismos en matrices de forma que no pierdan sus características fluorescentes; la existencia de características fijas y particulares de excitación, emisión y desplazamiento de Stokes, correspondientes a cada tierra rara, y que por tanto no son susceptibles de ser cambiadas, y que son materiales caros y escasos. Se describen ejemplos de estos sistemas luminiscentes de tierras raras en los documentos US 4598205, US 4452843 y US 4463970.

30

Por tanto, hay una necesidad clara de desarrollar nuevas composiciones y métodos que hagan la falsificación de documentos de seguridad difícil.

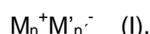
35 **Breve descripción de la invención**

Sorprendentemente, los autores de la presente invención han descubierto nanocompuestos fluorescentes en forma de complejos de transferencia de carga de AQC con grandes desplazamientos de Stokes y tiempos de extinción muy superiores a los descritos en el estado de la técnica que no emplean elementos de las tierras raras. El tamaño nanométrico de estos complejos favorece su uso para autenticar documentos de seguridad. Además, su método de síntesis permite a los inventores seleccionar el tamaño de los AQC, es decir, seleccionar las longitudes de onda de excitación y emisión, y por tanto, seleccionar el desplazamiento de Stokes deseado para el marcador para un documento, artículo o elemento de seguridad.

40

45

Estos nanocompuestos comprenden un complejo de transferencia de carga de al menos dos clústeres cuánticos atómicos (AQC) metálicos de diferente tamaño, M_n y $M'_{n'}$, de fórmula (I):



en donde

50

los metales M y M' , de los AQC metálicos son metales iguales o diferentes, M_n , es el AQC menor que está presente en su forma oxidada, M_n^+ , $M'_{n'}$, es el AQC mayor que está presente en su forma reducida, $M'_{n'}^-$, M_n^+ y $M'_{n'}^-$ están unidos por interacciones electrostáticas,

55

n y n' son respectivamente los números de átomos metálicos de M y M' , y n es menor que n' .

60

Las longitudes de onda de excitación y emisión dependen del tamaño de los AQC presentes en el complejo de transferencia de carga. Las longitudes de onda de excitación y emisión se pueden seleccionar a voluntad dirigiendo la formación de los AQC de los tamaños necesarios. Por tanto, se puede seleccionar a voluntad el desplazamiento de Stokes que se desea obtener, liberándose así de la imposición fija y particular que existe en los métodos de fluorescencia basados en tierras raras. Además, por las características de los AQC utilizados no existe fotoblanqueo.

Se pueden utilizar elementos metálicos de transición, tales como por ejemplo, Au o Ag, que no son tóxicos cuando están presentes en concentraciones muy bajas. Además, la gran abundancia natural de estos elementos hace de este un método totalmente sostenible. Los nanocompuestos luminiscentes, es decir, los complejos de transferencia de carga unidos o no a ligandos orgánicos, sintetizados:

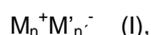
- 5 - son estables sin pérdida de sus propiedades durante un período de, al menos, un año almacenados bajo luz natural y temperatura ambiente,
- son estables en el intervalo de pH de 3 a 10,
- se pueden concentrar hasta sequedad sin perder sus propiedades fluorescentes incluso en forma seca,
- se pueden volver a disolver una vez secos sin pérdida de sus propiedades fluorescentes, y también
- 10 - se emplean a una concentración menor que la empleada con sistemas luminiscentes basados en elementos de las tierras raras.

El complejo de transferencia de carga puede estar unido además a ligandos orgánicos, que se pueden funcionalizar adicionalmente en su superficie externa para el uso de los mismos en entornos diferentes, por ejemplo, para introducirlos en un elemento, artículo o documento de seguridad. En una forma de realización particular, los ligandos orgánicos son ligandos ω -hidroxiácidos y ω -mercaptoácidos.

- 15

Por tanto, un aspecto de la invención se refiere a los nanocompuestos definidos anteriormente, es decir, al uso de un complejo de transferencia de carga de al menos dos clústeres cuánticos atómicos (AQC) metálicos de diferente tamaño, M_n y $M'_{n'}$, de fórmula general (I):

- 20



en donde

- 25

los metales M y M', de los AQC metálicos son metales iguales o diferentes,

M_n^+ , es el AQC menor que está presente en su forma oxidada, M_n^+ ,

$M'_{n'}$, es el AQC mayor que está presente en su forma reducida, $M'_{n'}$,

M_n^+ y $M'_{n'}$ están unidos por interacciones electrostáticas,

- 30

n y n' son respectivamente los números de átomos metálicos de M y M', y

n es menor que n'

como un marcador para un documento artículo o elemento de seguridad.

- 35
- En una forma de realización los metales, M y M', de los AQC metálicos se seleccionan de metales de transición o combinaciones de los mismos, preferiblemente los metales de transición se seleccionan del grupo que consiste en Au, Ag, Co, Cu, Pt, Fe, Cr, Pd, Ni, Rh y combinaciones de los mismos, más preferiblemente se seleccionan del grupo que consiste en Au, Ag, Cu y combinaciones de los mismos, y más preferiblemente los metales de transición se seleccionan del grupo que consiste en Au, Ag y la combinación de los mismos.

- 40
- En otra forma de realización el número de átomos metálicos, n y n', de los al menos dos clústeres cuánticos atómicos metálicos de diferente tamaño son:

- entre 2 y 309 átomos metálicos,
- entre 2 y 102 átomos metálicos,
- entre 2 y 55 átomos metálicos, y
- 45 - entre 2 y 25 átomos metálicos.

En una forma de realización adicional la diferencia entre n y n' es entre 5 y 50 átomos o entre 5 y 25 átomos.

- 50
- En una forma de realización preferida el complejo de transferencia de carga está unido además a ligandos orgánicos, preferiblemente seleccionados de ligandos ω -hidroxiácidos y ω -mercaptoácidos, que están unidos a los clústeres cuánticos atómicos, M_n y $M'_{n'}$.

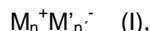
En otra forma de realización después de excitar el complejo de transferencia de carga por una fuente de excitación externa se produce luminiscencia, preferiblemente fluorescencia, en el complejo de transferencia de carga.

- 55
- En una forma de realización adicional, el desplazamiento de Stokes del complejo de transferencia de carga producido después de excitar el complejo de transferencia de carga por una fuente de excitación externa, es mayor de aproximadamente 150 nm, preferiblemente mayor de aproximadamente 300 nm.

- 60
- En otra forma de realización adicional, después de excitar el complejo de transferencia de carga por una fuente de excitación externa, el complejo de transferencia de carga tiene un tiempo de extinción mayor de 0,1 microsegundos, preferiblemente mayor de 1 microsegundo.

Otro aspecto de la invención se refiere a un elemento, artículo o documento de seguridad que comprende un nanocompuesto como se ha definido anteriormente, es decir, a un elemento, artículo o documento de seguridad que comprende un complejo de transferencia de carga de al menos dos clústeres cuánticos atómicos (AQC) metálicos de diferente tamaño, M_n y $M'_{n'}$, de fórmula general (I):

5



en donde

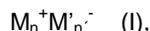
10 los metales M y M', de los AQC metálicos son metales iguales o diferentes, M_n es el AQC menor que está presente en su forma oxidada, M_n^+ , $M'_{n'}$ es el AQC mayor que está presente en su forma reducida, $M'_{n'}^-$, M_n^+ y $M'_{n'}^-$ están unidos por interacciones electrostáticas, n y n' son respectivamente los números de átomos metálicos de M y M', y
15 n es menor que n', como se ha definido anteriormente.

En una forma de realización el elemento de seguridad se selecciona de cuerpo de sustrato, hilos de seguridad, fibras de seguridad, filigranas, efectos táctiles, tiras de celulosa de seguridad, capas de pegamentos, lacas, parches, 20 tablas, hologramas, tintas de seguridad y láminas plásticas.

En otra forma de realización el documento o artículo de seguridad se selecciona de papel de seguridad, sobres, cheques, billetes de banco, documentos de identidad, billetes, sellos, entradas, papeles impresos y certificados.

25 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un método para fabricar un elemento, documento o artículo de seguridad mencionado anteriormente, que comprende incorporar un complejo de transferencia de carga de al menos dos clústeres cuánticos atómicos (AQC) metálicos de diferente tamaño, M_n y $M'_{n'}$, de fórmula general (I):

30



como se ha definido anteriormente,

35 i) durante la fabricación del material usado para fabricar el documento o artículo de seguridad,
ii) como parte de un aditivo que se añade al elemento, documento o artículo de seguridad,
iii) en la superficie de dicho artículo o documento, o
iv) como parte de uno o más colorantes o tintas usados en la fabricación del documento o artículo de seguridad.

40 En otro aspecto adicional la invención se refiere a un método para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad mencionado anteriormente que comprende:

a) irradiar el documento, artículo o elemento de seguridad con una fuente de excitación externa a una longitud de onda de excitación predeterminada, $\lambda_{exc.}$, para excitar el complejo de transferencia de carga, y
45 b) detectar uno o más de los siguientes parámetros:
c)
- longitud de onda de emisión ($\lambda_{em.}$),
- intensidad,
- tiempo de vida media,
- anisotropía,

50

de dicho complejo de transferencia de carga por medios de detección adecuados.

Breve descripción de las figuras

55 La figura 1 muestra una representación esquemática de un nanosoma donde los ω -hidroxiácidos y ω -mercaptoácidos forman la monocapa del nanosoma, en donde la monocapa tiene un espesor aproximado de 5 nm, observándose que los grupos ácido forman la superficie externa del nanosoma y los grupos hidroxilo, OH, y mercapto, SH, quedan hacia el interior formando la cavidad interna del nanosoma.

60 La figura 2 muestra una representación esquemática de la formación de los AQC dentro del nanosistema particularmente dentro de los nanosomas.

La figura 3 muestra el método para obtener un complejo de transferencia de carga sin ligandos unidos a él y el mecanismo de transferencia de carga.

5 La figura 4 muestra el método para obtener un complejo de transferencia de carga con ligandos unidos a él y el mecanismo de transferencia de carga.

La figura 5 muestra las propiedades ópticas del complejo de transferencia de carga obtenido en el ejemplo 1.

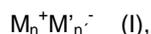
10 La figura 6 muestra el espectro de masas ESI-orbitrap para el complejo de transferencia de carga obtenido en el ejemplo 1.

Descripción detallada de la invención

Los significados de los términos de la presente invención se detallan a continuación.

15 El término "clúster cuántico atómico", abreviado a AQC, se entiende, como se ha explicado anteriormente, como clúster cuántico atómico metálico. Los clústeres cuánticos atómicos metálicos están formados exclusivamente por átomos de metales en estado de oxidación cero, en esta invención preferiblemente con igual o menos de 309 átomos metálicos. Los AQC son estables a lo largo del tiempo. Preferiblemente, los AQC de la invención tienen tamaños comprendidos entre aproximadamente 0,3 y 2,2 nm, preferiblemente entre aproximadamente 0,3 y 2 nm, más preferiblemente entre aproximadamente 0,3 y 1,8 nm. Estos AQC metálicos no se comportan ya como un "metal" y su comportamiento se hace similar a molecular. Por tanto, en estos clústeres aparecen nuevas propiedades que no se observan en las nanopartículas, micropartículas o materiales metálicos en masa. Por tanto, las propiedades físico-químicas del AQC no se pueden simplemente extrapolar de las de las nano/micropartículas.

25 El término "nanocompuesto" se refiere en el presente documento a un compuesto nanométrico que comprende un complejo de transferencia de carga de fórmula general (I):



30 que puede, opcionalmente tener ligandos orgánicos unidos al mismo. El diámetro externo del nanocompuesto es aproximadamente igual o menor a 4 nm, preferiblemente igual o menor a 3 nm, más preferiblemente igual o menor a 2 nm. En otra forma de realización el diámetro externo del nanocompuesto es igual o menor a 1 nm o igual o menor a 0,6 nm.

35 El término "complejo de transferencia de carga" también denominado complejo TC o CTC o complejo donante-aceptor de electrones se entiende en el presente documento como una asociación de al menos dos AQC, en el que una fracción de carga electrónica, es decir, un electrón, se transfiere entre los AQC lo que produce la formación de la forma oxidada de uno de los AQC y la forma reducida del otro AQC. La interacción electrostática resultante, es decir, atracción electrostática, proporciona una fuerza estabilizadora para el complejo molecular. El AQC fuente desde el que se transfiere la carga se llama el donante de electrones y el AQC receptor se llama aceptor de electrones. En la presente invención:

- 40 - M_n es el donante de electrones, que es el AQC menor en el complejo, y
- 45 - $M'_{n'}$ es el aceptor de electrones, que es el AQC mayor en el complejo.

Los términos "menor" y "mayor" se refieren comparativamente al número de átomos metálicos, n y n' , de cada uno de los al menos dos AQC presentes en el complejo de transferencia de carga. Por tanto, n es menor que n' ($n < n'$).

50 En una forma de realización preferida, solo se transfiere un electrón entre los al menos dos AQC, M_n y $M'_{n'}$, produciéndose, por tanto, las formas iónicas M_n^+ , es decir, la forma oxidada de M_n , y $M'_{n'}^-$, la forma reducida de $M'_{n'}$, en donde "+" es una carga positiva y "-" es una carga negativa.

55 Las letras "M" y "M'", en la fórmula general (I), se refieren al metal de transición de los AQC. Como se ha comentado anteriormente, "M" y "M'" pueden ser metales de transición iguales o diferentes. Preferiblemente el metal de transición se selecciona de Au, Ag, Co, Cu, Pt, Fe, Cr, Pd, Ni, Rh y combinaciones de los mismos, preferiblemente se selecciona de Au, Ag, Cu y combinaciones de los mismos, y más preferiblemente se selecciona de Au, Ag y la combinación de los mismos.

60 En el ámbito de esta invención el término "combinación de metales de transición" se refiere a AQC que tienen átomos de al menos dos metales de transición diferentes así como a la presencia de AQC de un único metal de transición en presencia de AQC de otro metal de transición diferente al primero de tal manera que los al menos dos

AQC de tamaño diferente pueden ser AQC del mismo metal de transición, AQC de diferente metal de transición, o bien AQC de la misma o diferente combinación bimetálica.

5 Las letras "n" y "n'" se refieren al número de átomos de metal de transición de cada AQC. Como se ha comentado anteriormente n es menor que n' (n < n'). Preferiblemente, la diferencia mínima entre n y n' es de cinco átomos metálicos. En una forma de realización preferida, la diferencia entre n y n' es entre 5 y 50 átomos, en una forma de realización particular la diferencia entre n y n' es entre 5 y 25 átomos y en otra forma de realización la diferencia entre n y n' es entre 5 y 15.

10 Los "ligandos orgánicos" que se pueden unir al complejo de transferencia de carga son al menos dos tipos diferentes de ligandos orgánicos, y preferiblemente los al menos dos tipos diferentes de ligandos orgánicos se seleccionan de ligandos ω-hidroxiácidos (HO-(CH₂)_m-COOH) y ω-mercaptoácidos (HS-(CH₂)_p-COOH) donde m y p tienen un valor entre 2 y 30, preferiblemente m y p tienen un valor entre 10 y 20. En una forma de realización particular, m y p tienen un valor de 15. En otra forma de realización particular, m y p tienen un valor de 11. El valor de m y p pueden ser diferente o igual. En el caso de que m y p sean diferentes la diferencia entre ellos es menor de 6 carbonos, preferiblemente la diferencia de los valores de m y p es entre 1 y 4. En una forma de realización preferida, m y p son iguales. En donde los al menos dos tipos diferentes de ligandos orgánicos se seleccionan de ligandos ω-hidroxiácidos (HO-(CH₂)_m-COOH) y ω-mercaptoácidos (HS-(CH₂)_p-COOH), los grupos ácidos -COOH, (o -COO⁻, si se usa la sal del ácido correspondiente) se dirigen hacia la superficie externa del nanocompuesto y los grupos -OH y -SH se dirigen hacia el interior, es decir, hacia los AQC ionizados, M_n⁺ y M'_n⁻, uniéndose, acoplándose o coordinándose a ellos.

25 En otra forma de realización los "ligandos orgánicos" que se pueden unir al complejo de transferencia de carga tienen otros grupos funcionales diferentes de los grupos hidroxilo, -OH, o mercapto, -SH, tales como -NH₂, -NH-, -Cl, -PH₃, -SR, -OR, -NR₂, -NHR, -NR-, en donde R representa un grupo orgánico de una cadena hidrocarbonada corta, C₁-C₄ capaz de unirse, acoplarse o coordinarse a los AQC o los AQC ionizados, M_n⁺ y M'_n⁻. También es posible intercambiar los grupos hidroxilo, -OH, o mercapto, -SH de los ligandos ω-hidroxiácidos (HO-(CH₂)_m-COOH) y ω-mercaptoácidos (HS-(CH₂)_p-COOH), con estos otros mencionados anteriormente que también interaccionan con los metales de los AQC.

30 Existen diferentes métodos para obtener los nanocompuestos de la invención para su uso como marcadores para un documento, artículo o elemento de seguridad.

35 Un método comprende el paso de preparar soluciones acuosas de los AQC, M_n y M'_n. Preferiblemente ambas soluciones tienen aproximadamente la misma concentración de AQC, es decir, ambas soluciones son equimolares o aproximadamente equimolares. En un paso adicional ambas soluciones se mezclan y agitan para permitir que se produzca el mecanismo de transferencia de carga. En una forma de realización preferida, la temperatura de reacción está entre 20°C y 80°C. En otra forma de realización preferida, el tiempo de reacción es entre 5 minutos y tres horas.

40 Otro método para obtener los complejos de transferencia de carga de la invención usados como marcadores para un documento, artículo o elemento de seguridad, particularmente el complejo de transferencia de carga que además comprende ligandos orgánicos, en donde los ligandos orgánicos son moléculas anfífilas tales como ω-hidroxiácidos y ω-mercaptoácidos unidos a los clústeres cuánticos atómicos, M_n y M'_n, comprende los siguientes pasos:

- 45 a) preparar un nanosoma mezclando ω-hidroxiácidos y ω-mercaptoácidos en presencia de una base en medio acuoso,
 b) añadir al menos una sal metálica a la mezcla preparada en el paso a),
 c) reducir la mezcla obtenida en el paso b), y
 50 d) romper los nanosomas presentes en la mezcla obtenida en el paso c).

El término "nanosoma" en el presente documento se refiere a una vesícula de tamaño nanométrico preparada artificialmente. Por tanto, el término "nanosoma" se refiere a una estructura supramolecular nanométrica esferoide formada por una capa de moléculas anfífilas (por ejemplo lípidos) que tienen dos grupos hidrofílicos unidos cada uno a un extremo de una cadena alifática -(CH₂)_n-, o las posiciones antepenúltima, χ, penúltima, ψ, de la cadena alifática CH₃-(CH₂)_n-.

Las moléculas anfífilas que forman dicha monocapa en los nanosomas de la invención comprenden:

- 60 - en un extremo de la cadena alifática un grupo hidrofílico, tal como por ejemplo, un grupo carboxilo (COOH), carboxilato (COO⁻) o fosfato (PO₄⁻) que están en la superficie externa de la vesícula, y
 - sustituido en las posiciones antepenúltima, χ, penúltima, ψ, de la cadena alifática CH₃-(CH₂)_n- o última, ω, de la cadena alifática -(CH₂)_n-, con grupos tales como por ejemplo -OH, -SH, -NH₂, -NH-, -Cl, -PH₃, -SR, -OR, -NR₂, -NHR,

o -NR-, en donde R representa un grupo orgánico de cadena hidrocarbonada corta, C₁-C₄, capaz de formar nanosomas, que quedan situados hacia el interior de la vesícula, en el otro extremo de la cadena alifática o en las últimas posiciones de dicha cadena alifática respecto al grupo hidrófilo, dichos grupos forman la nanocavidad con un diámetro interno menor o igual a 10 nm, preferiblemente menor o igual a 5 nm, más preferiblemente entre 0,8 y 4 nm. En una forma de realización particular, el diámetro interno de la nanocavidad es entre aproximadamente 1,5-1,8 nm.

En una forma de realización preferida el término "nanosoma" se refiere a una estructura supramolecular nanométrica esferoide formada por ω-hidroxiácidos y ω-mercaptoácidos. En esta forma de realización particular, el nanosoma comprende ω-hidroxiácidos (HO-(CH₂)_m-COOH) y ω-mercaptoácidos (HS-(CH₂)_p-COOH) como se ha definido anteriormente (véase la figura 1). Los ω-hidroxiácidos y ω-mercaptoácidos presentes en el nanosoma están formando una monocapa esférica con los grupos ácido, -COOH, (o -COO⁻, si se emplea la sal del ácido correspondiente) dirigidos hacia la superficie externa del nanosistema, es decir, el nanosoma, y los grupos -OH y -SH dirigidos hacia el interior formando una cavidad interna en el nanosoma, de modo que se forman dos esferas aproximadamente concéntricas, o como se denomina en la bibliografía, en forma de ácidos grasos "bola". Esta monocapa esférica puede tener un espesor de entre aproximadamente 2-10 nm, preferiblemente aproximadamente 5 nm.

La cavidad interna del nanosoma es cerrada. El diámetro interno de dicha cavidad interna es menor o igual a 10 nm, preferiblemente menor o igual a aproximadamente 5 nm y más preferiblemente el diámetro interno de dicha cavidad interna es entre aproximadamente 0,8 y 4 nm. En una forma de realización particular el diámetro de esta nanocavidad interna es aproximadamente entre 1,5-1,8 nm. En esta forma de realización particular de los nanosomas, dicha nanocavidad está formada por grupos hidroxilo, -OH, y mercapto, -SH, sin embargo es posible intercambiar estos grupos funcionales por otros que también interaccionan con los metales, tales como, -NH₂, -NH-, -Cl, -PH₃, -SR, -OR, -NR₂, -NHR, -NR-, en donde R representa un grupo orgánico de cadena hidrocarbonada corta, C₁-C₄, capaz de formar nanosomas.

Se puede utilizar como base hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de tetraoctilamonio, hidróxido de trietilbencilamonio, hidróxido de tri-n-octilmetilamonio, hidróxido de trimetildecilamonio, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio o cualquier otro hidróxido que posea un grupo voluminoso como contraión, preferiblemente hidróxido de tetrabutilamonio, en el paso a) de la preparación de un nanosoma mezclando ω-hidroxiácidos y ω-mercaptoácidos.

En el paso b) se pueden emplear sales metálicas de metales de transición o combinaciones de las mismas. Ejemplos de sales metálicas, no limitantes, son nitratos, sulfatos, sulfitos, cloruros, bromuros, yoduros, fosfatos, hidróxidos, cianatos, carboxilatos, tiomaltatos, tioglucosatos de los metales de transición. Ejemplos de estas sales metálicas para ser empleadas como única sal metálica o en combinación con otras sales metálicas son AgNO₃, CH₃COOAg, Ag₃AsO₄, AgBrO₃, AgBr, Ag₂CO₃, AgClO₃, AgCl, AgCrO₄, AgOCN, AgIO₃, AgI, Ag₂O, AgClO₄, Ag₃PO₄, Ag₂SO₄, Ag₂S, Ag₂SO₃, CuSO₄, CuCl₂, CuBr₂, CuI₂, Cu₂S, CuSCN, CuCN, CuCO₃, Cu₂O, Cu(OH)₂, Cu(NO₃)₂, Cu(CIO₄)₂, Cu(HCO₂)₂ o Cu(CO₂CH₃)₂. Ejemplos no limitantes de sales metálicas de oro para utilizar en combinación son HAuCl₄, AuCl, AuCl₃, HAuCl₄, HAuCl₄•aq, KAuCl₄, LiAuCl₄, (CH₃)₂SAuCl, C₃H₉AuCIP, C₆H₁₅AuCIP, C₁₈H₁₅AuCIP, C₈H₁₁AuCIP, C₅H₅AuCl₃N, (C₄H₉)₃PAuCl, C₂₇H₃₆AuCIN₂, C₂₁H₁₂AuClF₉P, C₂₀H₂₇AuCIP, C₃₃H₄₉AuCIP, C₄₂H₆₃AuClO₃P, C₂₁H₂₄AuCIN₂, C₃₅H₄₉AuF₆NO₄PS₂ o (C₂₀H₁₅AuF₆NO₄PS₂)•2C₇H₈.

Ejemplos no limitantes de sistemas de reducción o agentes reductores para ser empleados en el paso c) para reducir la mezcla obtenida en el paso c) pueden ser NaBH₄, DIBAH, LiAlH₄, N₂H₄ o SnCl₂, y también agentes reductores más suaves tales como hipofosfito sódico, aminas, azúcares, ácidos orgánicos, polímeros tales como polivinilpirrolidona, radiación UV-VIS, ultrasonidos y fotorreducción.

Después de los pasos b) y c) del presente método, se forman "nanosomas que comprenden AQC". Estos "nanosomas que comprenden AQC" comprenden dentro de su cavidad interna, es decir, encapsulados, los AQC de al menos dos tamaños diferentes, es decir, M_n y M'_n.

Se describe un ejemplo particular de estos "nanosomas que comprenden AQC" en Gaillard, C., *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 337, 2, 610-613, que describe la síntesis de partículas de oro dentro de estos nanosistemas.

El paso de romper los nanosomas es un proceso de desestabilización de los nanosomas previamente sintetizados. Este paso se puede lograr por diferentes mecanismos. En una forma de realización preferida el paso de romper los nanosomas, o desestabilizar los nanosomas, se hace por medio de ultracentrifugación, pero también puede ser útil para romper los nanosomas cualquier otro medio conocido en la técnica, tal como un tratamiento térmico o variación de pH. El mecanismo de transferencia de carga tiene lugar durante el paso de rotura de los nanosomas. Por tanto, el nanosoma se desestabiliza y se forma el complejo de transferencia de carga de la fórmula general (I).

También es posible obtener el complejo de transferencia de carga usado como marcador para un documento artículo o elemento de seguridad rompiendo otros nanosistemas diferentes de nanosomas que comprenden en sus cavidades internas AQC de al menos dos tamaños diferentes, es decir, M_n y M'_n .

El término "nanosistema" se refiere a una estructura supramolecular nanométrica de tipo esferoide formada por una o dos capas de moléculas anfifílicas, en donde dichas moléculas anfifílicas forman una nanocavidad en el interior del nanosistema. Particularmente, el nanosistema tiene un diámetro externo aproximadamente igual o menor a 20 nm, preferiblemente igual o menor a 18 nm y más preferiblemente igual o menor a 15 nm. Dentro del nanosistema se encuentra comprendida al menos una nanocavidad de diámetro interior menor o igual a 10 nm, preferiblemente aproximadamente menor o igual a 5 nm, más preferiblemente entre 0,8 y 4 nm. En una forma de realización particular, el diámetro interno de la nanocavidad es entre aproximadamente 1,5-1,8 nm. Ejemplos no limitantes de nanosistemas son nanosomas, pero también micelas, micelas inversas, nanoemulsiones o microemulsiones. En una forma de realización particular el nanosistema es un nanosoma.

La expresión "de tipo esferoide" significa que tiene una figura geométrica sólida similar en forma a una esfera.

Las moléculas anfifílicas que forman los nanosistemas pueden ser iguales o diferentes, preferiblemente dos tipos diferentes de moléculas, y cada molécula posee tanto propiedades hidrofílicas como lipofílicas.

Las propiedades lipofílicas están dadas por un grupo que es típicamente un grupo hidrocarbonado, tal como una cadena alifática de la forma $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-}$ o $\text{-(CH}_2)_n\text{-}$, siendo $30 > n > 2$, preferiblemente $20 > n > 10$.

Las propiedades hidrofílicas están dadas por un grupo hidrofílico. El grupo hidrofílico puede ser un grupo cargado o un grupo no cargado polar. El grupo cargado se selecciona de grupos aniónicos, preferiblemente se selecciona del grupo formado por carboxilatos, sulfatos, sulfonatos y fosfatos. El grupo no cargado polar se selecciona del grupo formado por -OH , -SH , -NH_2 , -NH- , -Cl , -PH_3 , -SR , -OR , -NR_2 , -NHR y -NR- , en donde R representa un grupo alquilo orgánico de una cadena hidrocarbonada corta, $\text{C}_1\text{-C}_4$, preferiblemente un grupo metilo, etilo o propilo.

Las moléculas anfifílicas pueden tener una cadena alifática $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-}$ y un grupo hidrofílico unido a ella o dos grupos hidrofílicos unidos cada uno a cada extremo de la cadena alifática $\text{-(CH}_2)_n\text{-}$.

El término "micela" se refiere a agregados de moléculas anfifílicas. En un medio acuoso, los dominios lipofílicos de las moléculas del agregado están orientados hacia el interior de la micela, y los dominios hidrofílicos están en contacto con el medio. En las "micelas inversas" las moléculas se organizan de forma que la región lipofílica queda expuesta hacia el exterior y la región hidrofílica hacia el interior. En el estado de la técnica el término "microemulsión" también se usa para referirse a una "micela inversa", es decir, la "microemulsión" es una forma de realización particular de una "micela inversa". El término "microemulsión" se refiere a un sistema de, al menos, tres componentes (agua, disolvente orgánico -denominado comúnmente aceite- y compuesto anfifílico), monofásico y termodinámicamente estable, formado por gotas de tamaño nanométrico. En particular, es de interés para la presente invención, aunque no restrictivo, la utilización de microemulsiones de agua-en-aceite, en donde las gotas son de agua dispersas en el medio orgánico. Entre estas microemulsiones de agua-en-aceite es también de interés, por su estabilidad, la utilización de microemulsiones polimerizadas, que se refieren a microemulsiones que contienen monómeros acrílicos en el interior de las gotas de agua, por ejemplo, acrilamida o diacrilato de 1,6-hexanodiol, que se polimerizan mediante la introducción de algún iniciador, como por ejemplo un fotoiniciador radical. De esta forma, las gotas de la microemulsión se pueden hacer más resistentes.

El término "nanoemulsión" se refiere a un sistema de, al menos, tres componentes (agua, disolvente orgánico y compuesto estabilizante), bifásico y termodinámicamente inestable, pero que se estabiliza temporalmente por procesos químicos o físicos y está formado por gotas nanométricas. La formación de gotas nanométricas es lo único que diferencia las nanoemulsiones de las emulsiones conocidas en el estado de la técnica, por lo que el término "nanoemulsión" se refiere en general a una emulsión en la que las gotas son de tamaño nanométrico.

En una forma de realización particular, el nanosistema se selecciona del grupo formado por nanosoma, micela y micela inversa, preferiblemente el nanosistema es un nanosoma.

En la forma de realización particular en donde el nanosistema es una micela inversa, la micela inversa comprende al menos dos tensioactivos diferentes, en donde al menos uno comprende un grupo tiol o tioéter como su grupo polar. En una forma de realización más particular, los al menos dos tensioactivos son un etoxilato de alcohol y un ω -mercaptoácido.

La cavidad interna del nanosistema es cerrada. Como se ha mencionado anteriormente, el diámetro interno de dicha cavidad interna es menor o igual a 10 nm, preferiblemente menor o igual a aproximadamente 5 nm y más

preferiblemente el diámetro interno de dicha cavidad interna es entre aproximadamente 0,8 y 4 nm. En una forma de realización particular el diámetro de esta nanocavidad interna es aproximadamente entre 1,5-1,8 nm.

Se puede determinar una estimación aproximada de las longitudes de onda de excitación y de emisión de los clústeres por aproximación mediante el modelo Jellium (véase por ejemplo J. Calvo et al., *Encyclopedia of Nanotechnology*, Ed. por B. Bhushan, Springer Verlag, 2011). Este modelo predice de una forma bastante aproximada la banda prohibida de energía de los clústeres y, por tanto, la posición de la banda prohibida de emisión de los mismos. Por su parte, la banda prohibida de excitación de los clústeres se puede predecir a partir de la banda prohibida de emisión teniendo en cuenta que el desplazamiento Stokes en clústeres de un tamaño determinado es de aproximadamente 50-100 nm. La siguiente tabla, tabla 1, muestra los datos teóricos para AQC de Au o Ag según este modelo, es decir, se han calculado las longitudes de onda aproximadas de excitación, $\lambda_{exc.}$, y emisión, $\lambda_{em.}$, con un error de ± 50 nm, en AQC de Au o Ag mediante dicho modelo Jellium: $E_{em} = E_F/N^{1/3}$; donde E_{em} = energía de emisión; N= no. de átomos en el AQC; y E_F = nivel de Fermi, que para oro y plata es aproximadamente el mismo, 5.5 eV.

15

Clúster	$\lambda_{exc.}$ (nm)	$\lambda_{em.}$ (nm)
A ₂	200-250	300
A ₃	240-290	340
A ₄	270-320	370
A ₅	300-350	400
A ₆	325-375	425
A ₇	350-400	450
A ₁₀	400-450	500
A ₁₂	440-490	540
A ₁₅	475-525	575
A ₂₀	535-585	635
A ₂₅	580-630	680
A ₃₀	630-680	730
A ₄₀	700-750	800

Tabla 1.

Estos valores también pueden variar en la práctica cuando se hace reaccionar el nanosistema para intercambiar los grupos OH y SH con otros ligandos en la cavidad interna del nanosistema. Los ligandos que se van a intercambiar pueden escogerse, sin ser limitantes, entre -NH₂, -NH-, -Cl, -PH₃, -SR, -OR, -NR₂, -NHR, -NR-, en donde R representa un grupo orgánico de cadena corta capaz de formar nanosomas.

20

En otras palabras, el tipo de clústeres que se va a utilizar para obtener una longitud de onda de excitación y emisión determinadas se puede decidir de la tabla anterior. Así, por ejemplo, para obtener un sistema con una longitud de onda de excitación a 300 nm, una longitud de onda de emisión a 600nm y un desplazamiento de Stokes de 300 nm, se deben seleccionar los siguientes tamaños de clústeres:

25

- clúster de excitación ("donante", M_n): M₃/M₅,
- clúster de emisión ("aceptor", M'_n): M'₁₂/M'₂₀.

Esto se confirmó experimentalmente para el ejemplo 1, mediante espectrometría de masas (figura 6 donde se encontraron señales para Au₈/Au₉ y Au₁₈/Au₂₀, ambas cerca del intervalo de los AQC predichos.

30

Documentos, artículos y elementos de seguridad

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un elemento de seguridad que comprende un nanocompuesto como se ha definido anteriormente, es decir, a un elemento, artículo o documento de seguridad que comprende un complejo de transferencia de carga de al menos dos clústeres cuánticos atómicos (AQC) metálicos de diferente tamaño, M_n y M'_n, de fórmula general (I):

35

$$M_n^+ M_{n'}^- \quad (I),$$

en donde

los metales M y M', de los AQC metálicos son metales iguales o diferentes,
 5 M_n^+ , es el AQC menor que está presente en su forma oxidada, $M_{n'}^+$,
 $M_{n'}^-$, es el AQC mayor que está presente en su forma reducida, M_n^- ,
 M_n^+ y $M_{n'}^-$ están unidos por interacciones electrostáticas,
 n y n' son respectivamente los números de átomos metálicos de M y M', y
 n es menor que n',
 10 como se ha definido anteriormente.

Según la presente invención, el término elemento de seguridad se refiere a un elemento que se integra en el documento o artículo de seguridad para el fin de autentificarlo. El elemento de seguridad puede estar integrado en el artículo o documento de seguridad en su cuerpo, tal como por ejemplo, en el cuerpo de sustrato, hilos de seguridad,
 15 fibras de seguridad, filigranas, efectos táctiles, tiras de celulosa, capas de pegamentos, lacas, parches, tablas u otros elementos comúnmente usados, o en su superficie tal como por ejemplo, hologramas añadidos en diferentes billetes y tarjetas de crédito, tintas de seguridad, láminas plásticas u otros elementos comúnmente usados.

En el ámbito de la presente invención, "sustrato" se entiende como papel, polímero o combinación de polímeros.

El elemento de seguridad se puede distribuir aleatoriamente o unir en posiciones específicas del documento o artículo y da características de seguridad al documento o artículo que lo contiene, estas características pueden ser de un tipo muy diverso siempre que su objetivo sea hacer la falsificación de los documentos o artículos de seguridad difícil o facilitar la autenticación de los mismos.

Según una forma de realización particular, el elemento de seguridad se selecciona, por ejemplo, del cuerpo de sustrato, papel de seguridad, hilos de seguridad, fibras de seguridad, tintas de seguridad, filigranas, efectos táctiles, tiras de celulosa, tablas, hologramas, pigmentos o sustancias de seguridad, y láminas. Estos elementos de seguridad se pueden preparar incorporando los nanocompuestos o a partir de composiciones de seguridad que comprenden los nanocompuestos según los métodos comunes que conoce el experto en la materia.

En una forma de realización particular de la invención, los nanocompuestos se depositan en soportes con la forma de fibras. Por tanto, es posible depositar dichos nanocompuestos en fibras naturales, preferiblemente fibras de algodón, de modo que se proporcionan fibras de seguridad que se incorporen en el elemento de seguridad como partes de las fibras mismas que forman el papel de seguridad.

En otra forma de realización particular, los nanocompuestos luminiscentes usados en la invención se depositan sobre partículas soporte que a su vez se incorporan en la formulación de una tinta, dando lugar, por tanto, a tintas de seguridad. En otra forma de realización, los nanocompuestos se incorporan directamente en la formulación de una tinta.

En una forma de realización particular, el elemento de seguridad está formado por una composición de seguridad que comprende un tipo de nanocompuesto luminiscente usado en la presente invención, en otra 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 nanocompuestos luminiscentes usados en la presente invención. En otra forma de realización particular, el elemento de seguridad está formado por la combinación de al menos dos composiciones de seguridad en donde cada una de dichas composiciones de seguridad comprende un tipo de nanocompuestos luminiscentes usados en la presente invención como se ha definido previamente.

En otra forma de realización particular, el elemento de seguridad está formado por la combinación de dos tintas de seguridad en donde cada una de dichas tintas de seguridad comprende un tipo de nanocompuestos luminiscentes usados en la presente invención como se ha definido previamente. En esta forma de realización, los tipos de nanocompuestos comprendidos en ambas tintas de seguridad tienen la misma composición química pero tienen diferente tamaños de los AQC, es decir, tienen diferente desplazamiento de Stokes.

En otra forma de realización particular, el elemento de seguridad está formado por la combinación de dos tintas de seguridad en donde cada una de dichas tintas de seguridad comprende un tipo de nanocompuestos luminiscentes usados en la presente invención como se ha definido previamente. En esta forma de realización, los tipos de nanocompuestos comprendidos en ambas tintas de seguridad tienen diferente composición química ya que los metales de los AQC son diferentes.

En el caso particular de usar tintas, el elemento de seguridad no está solo formado por un material con propiedades bien definidas en términos de que presenta un desplazamiento de Stokes, longitud de onda de emisión ($\lambda_{em.}$),

intensidad, tiempo de vida media o anisotropía específicos, sino también por un código particular, bien una imagen bidimensional, un anagrama o un código binario tal como un código de barras. Este método simplifica la detección del elemento de seguridad ya que el último está localizado en una región bien definida del documento de seguridad.

5 Además, estos elementos de seguridad se pueden usar como marcadores para artículos o documentos de seguridad.

En otro aspecto, la invención también se refiere a un artículo o documento de seguridad que comprende los nanocompuestos luminiscentes usados en la presente invención como se ha definido previamente. Asimismo, la
10 invención se refiere a un artículo o documento de seguridad que comprende un elemento de seguridad como se ha descrito previamente.

Según la presente invención, el término artículo o documento de seguridad se refiere a los que tienen características particulares que aseguran su origen y por tanto su autenticidad. Estos artículos o documentos de seguridad incluyen todos de los usados por administraciones públicas y sus organizaciones públicas así como los usados en el sector privado cuando circulan mucho entre el grupo 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 identificación tales como tarjetas de identificación, pasaportes, permisos y similares, y documentos valiosos tales como billetes, cheques, sellos, certificados y similares.

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

Los nanocompuestos luminiscentes usados en la invención se pueden incorporar en el artículo o documento de seguridad:

- (i) durante la fabricación del material usado para hacer dicho artículo o documento;
- (ii) como parte de un aditivo que se añade a dicho artículo o documento;
- (iii) en la superficie de dicho artículo o documento; o
- (iv) como parte de uno o más colorantes o tintas usados en la fabricación del documento o artículo de seguridad.

En una forma de realización particular, los nanocompuestos luminiscentes usados en la invención pueden formar parte de una única composición de seguridad que se incorpora al artículo o documento de seguridad según cualquiera de i)-iv) del método descrito previamente.

Los nanocompuestos luminiscentes usados en la presente invención se pueden añadir al cuerpo del papel de los documentos de seguridad como una dispersión formando parte del cuerpo del sustrato mismo. Sin embargo, se prefiere la incorporación de los mismos en la superficie del documento como un holograma o como un hilo de seguridad inscrito, o formando parte del pegamento o la laca. También se puede incorporar en películas de polímeros tales como películas de alcohol polivinílico, por ejemplo, que puede recubrir el artículo o documento de seguridad. Asimismo, los nanocompuestos luminiscentes se pueden incorporar en tintas usadas para imprimir el documento de seguridad, lo que permite que forme parte imperceptible de imágenes, figuras, leyendas, códigos de barras o elementos para el marcaje táctil.

La funcionalización de los nanocompuestos en micropartículas permite además resolver el problema donde los nanocompuestos pasan a través de los poros de la sección del sustrato ya que las micropartículas se retienen en el cuerpo del sustrato debido a su gran tamaño.

Por tanto, los tamaños de los nanocompuestos definidos en la invención garantizan su incorporación y estancia en el sustrato, preferiblemente en el papel. Por tanto, el documento o artículo de seguridad se proporciona con el código correspondiente a la combinación de nanocompuestos luminiscentes seleccionados.

En una forma de realización particular de la invención, los nanocompuestos luminiscentes se depositan en sustratos con la forma de fibras. Por tanto, es posible depositar dichos nanocompuestos en fibras naturales, preferiblemente fibras de algodón, de modo que las fibras de seguridad se incorporan directamente en el material de seguridad como parte de las fibras mismas que forman el papel.

En otra forma de realización particular, los nanocompuestos luminiscentes se depositan en micropartículas donde las últimas a su vez se incorporan en el cuerpo del sustrato o se incorporan en la formulación de la tinta misma, formando así tintas de seguridad como se ha mencionado previamente para los elementos de seguridad.

En una forma de realización particular, el porcentaje de los nanocompuestos luminiscentes de la invención incorporados en el documento, artículo o elemento de seguridad es menor del 5% en peso, preferiblemente menor

del 1% en peso, y mayor del 0,001% en peso del peso total del documento o artículo de seguridad. La baja concentración hace difícil la identificación composicional mediante técnicas usadas tal como análisis químico, difracción de rayos X, técnicas espectroscópicas, o similares. No obstante, la identificación de la composición no representa el marcador de seguridad en el mismo ya que la respuesta específica se alcanza mediante la excitación externa de los nanocompuestos luminiscentes midiendo la emisión transmitida por dichos nanosistemas después de dicha excitación o midiendo cualquier otro parámetro característico de los nanocompuestos luminiscentes de la invención.

El número de diferentes marcadores de seguridad aumenta con el número de diferentes tamaños de AQC, metales de transición y la combinación de los mismos usados que se caracterizan por su composición química así como por el tamaño de los nanocompuestos, por tanto, el número de diferentes marcadores de seguridad que se puede generar es virtualmente ilimitado. Esto permite generar marcadores de seguridad codificados de modo que un marcador de seguridad particular corresponde a los documentos que se han creado en un momento particular, o para un valor particular o un fin particular, o por un organismo particular, haciendo así los documentos de seguridad localizables y aumentando además la seguridad de los mismos.

Las composiciones de seguridad que comprenden los nanocompuestos luminiscentes de la invención son siempre activas, no siendo posible una composición de seguridad que no muestre luminiscencia después de la aplicación de una excitación externa. Por tanto, es imposible que un documento de seguridad se pueda falsificar por no tener las características correspondientes a la composición de seguridad. Asimismo, la respuesta de luminiscencia de los materiales comprendidos en las composiciones de seguridad no se pueden modificar sin que el documento de seguridad del que los materiales forman una parte insoluble se destruya, por tanto, las composiciones de seguridad se caracterizan por ser permanentes y no desactivables.

Los nanocompuestos luminiscentes usados en la invención están formados por materiales muy estables, sin ser sensibles generalmente a procesos de oxidación o hidratación. No obstante, los nanocompuestos algunas veces se pueden recubrir con capas de materiales inertes tales como alumbre, cristales, silicatos u otros materiales óxidos para protegerlos del entorno. De la misma manera, los nanocompuestos también se podrían recubrir con polímeros u otros materiales orgánicos para mejorar su adherencia a las fibras del papel o para su transmisión mejorada en el caso de que formen parte de tintas.

La combinación de los nanocompuestos luminiscentes de la invención descrita en el presente documento permite marcar eficazmente los artículos o documentos de seguridad, presentando un sistema de codificación seguro. Las composiciones de seguridad descritas son permanentes, no desactivables y tienen una respuesta codificada que requiere el uso 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 la luminiscencia de dicho documento o artículo de seguridad para determinar la presencia del marcador de seguridad, es decir, para determinar la presencia de los nanocompuestos que presentan luminiscencia, preferiblemente fluorescencia.

En una forma de realización particular, no hay centelleo o fotoblanqueo durante al menos 500 minutos excitando las muestras a 300 nm cada 30 segundos.

En una forma de realización particular, se puede medir el tiempo de vida de emisión (τ). El tiempo de vida de emisión (τ), que es el tiempo de extinción de la luminiscencia o el tiempo de vida media que es el tiempo transcurrido desde el final de la excitación hasta que la intensidad de emisión desciende a $1/e$ del valor máximo de la intensidad, es decir, hasta que desciende aproximadamente un 37%. En una forma de realización de la presente invención el tiempo de vida media de la luminiscencia, preferiblemente fluorescencia, es mayor de 0,1 μ s, preferiblemente mayor de 1 μ s. En una forma de realización particular, los nanocompuestos sintetizados tienen un tiempo de vida de emisión superior al microsegundo para más de un 37% de la señal de fluorescencia.

En una forma de realización particular, la invención se refiere a un método para determinar la autenticidad de un documento o artículo de seguridad que comprende al menos un nanocompuesto de la invención, que comprende:

- a) irradiar el documento o artículo de seguridad con una o más fuente de excitación externa; y
- b) detectar uno o más de los siguientes parámetros:
 - longitud de onda de emisión ($\lambda_{em.}$),
 - intensidad,
 - tiempo de vida media,
 - anisotropía,

de dicho al menos un nanocompuesto por medios de detección adecuados

5 La "fuente de excitación externa" puede ser cualquier clase de fuente de radiación intensa pulsada o continua, por ejemplo, diodos que emiten luz, diodos láser, láseres de pulso gigante y fuentes de luz derivadas de los mismos por medio de óptica no lineal así como pulsos de rayos X o haces de partículas, particularmente haces de electrones pulsados.

10 Por tanto, en una forma de realización particular, el método para determinar la autenticidad de un documento o artículo de seguridad como se ha definido anteriormente comprende:

- a) irradiar el documento o artículo de seguridad con una o más fuente de excitación externa; y
- b) detectar uno o más de los siguientes parámetros:

- 15 - longitud de onda de emisión ($\lambda_{em.}$),
- intensidad,
- tiempo de vida media,
- anisotropía,

20 de dicho al menos un nanocompuesto por medios de detección adecuados;

y opcionalmente,

25 c) comparar la longitud de onda de emisión obtenida, la intensidad, el tiempo de vida media o la anisotropía obtenidas en el paso b) con un valor de la longitud de onda de emisión, tiempo de vida media o anisotropía de referencia, correspondientes a un documento o artículo de seguridad que comprende el nanocompuesto de la invención.

30 La autenticidad del documento o artículo de seguridad se confirma en el paso c) después de verificar si el valor de los parámetros obtenidos en el paso b) coincide con los parámetros de referencia del marcador de seguridad, o si están dentro de los límites preestablecidos.

35 Según otra forma de realización particular, la longitud de onda de emisión, la intensidad, el tiempo de vida media o la anisotropía obtenidas después del impacto de la radiación externa en el documento o artículo de seguridad representa una codificación.

40 En una forma de realización preferida el método de detección del nanocompuesto comprende además el paso para detectar uno o más de los siguientes parámetros, longitud de onda de emisión, $\lambda_{em.}$, intensidad, tiempo de vida media o anisotropía, se realice con un tiempo de retardo determinado. Esta forma de realización se basa en el hecho de que los tiempos de vida media de la luminiscencia del nanocompuesto de la invención son mayores de 0,1 μs . El tiempo de retardo para detectar y medir uno o más de los parámetros es mayor de 0,1 μs y preferiblemente es mayor de 1 μs . De esta forma se evitan las posibles interferencias debidas a otras longitudes de onda de emisión, $\lambda_{em.}$, que se puedan crear tras la excitación con una fuente de excitación externa a una longitud de onda de excitación, $\lambda_{exc.}$, además de la longitud de onda de emisión del nanocompuesto objeto de la presente invención.

45 En el ámbito de la presente invención se entiende "excitar" como irradiar el nanocompuesto con una radiación lumínica de una longitud de onda determinada.

50 Los "medios de detección adecuados" se refieren a métodos de detección y opcionalmente medición de los parámetros indicados que conoce el experto en la materia, es decir, métodos de detección de la longitud de onda de emisión de la luminiscencia, particularmente de la fluorescencia, métodos de detección de la intensidad de la luminiscencia, particularmente de la fluorescencia, métodos de detección del tiempo de vida media de la intensidad de la luminiscencia o métodos de detección de la anisotropía.

55 Como se usa en el presente documento, el término "aproximadamente" significa una ligera variación del valor especificado, preferiblemente dentro del 10 por ciento del valor especificado. No obstante, el término "aproximadamente" puede significar una mayor tolerancia de variación dependiendo de, por ejemplo, la técnica experimental usada. El experto en la materia entiende dichas variaciones de un valor especificado y estas se encuentran dentro del contexto de la presente invención. Además, para proporcionar una descripción más precisa, algunas de las expresiones cuantitativas facilitadas en el presente documento no se describen con el término "aproximadamente". Se entiende que, se use o no de manera explícita el término "aproximadamente", cada cantidad dada en el presente documento pretende referirse al valor dado real, y también pretende referirse a la aproximación de tal valor dado que se deduciría de manera razonable basándose en la experiencia común en la técnica,

60

incluyendo equivalentes y aproximaciones debidas a las condiciones experimentales y/o de medición para tal valor dado.

EJEMPLOS

5 Ejemplo 1. Síntesis de un complejo de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅

10 En primer lugar, se preparan soluciones madre de ácido 12-mercaptododecanoico y ácido 12-hidroxidodecanoico a una concentración de 10 mg/ml, se añade un volumen determinado de solución de hidróxido de tetrabutilamonio (1,5 M en agua) para asegurar una relación molar de ácido graso/TBAOH de 1. A continuación se preparan los nanosomas mezclando un volumen determinado de solución madre de cada ácido grado con 25 ml de agua pura (3,6 ml de ácido 12-mercaptododecanoico y 10 ml de ácido 12-hidroxidodecanoico).

15 En un segundo paso, se prepara una solución madre de HAuCl₄ 0,0147 M en agua pura. A continuación se echan 2,7 ml de esta solución en la muestra de nanosomas. Se añade una cantidad extra de solución de TBAOH a la mezcla para asegurar la redispersión del material. A continuación se añaden a la muestra 2,7 ml de una solución madre recién preparada de NaBH₄ 0,05 M gota a gota con agitación vigorosa. La reacción se termina después de una hora de agitación a 35°C en un baño termostatzado.

20 A continuación, se ultracentrifugó una solución de los nanosomas de los AQC de Au obtenidos anteriormente durante una hora a 90000 rpm, obteniéndose el complejo de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ como el sobrenadante de la separación.

25 Las propiedades fluorescentes del complejo de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ se muestran en la figura 5, que muestra un desplazamiento de Stokes de 320 nm.

Ejemplo 2. Síntesis de un complejo de transferencia de carga de Au₁₃-Au₂₅

30 Mezcla y agitación durante la noche de volúmenes equivalentes de dos soluciones acuosas equimolares de AQC, de Au₁₃ y Au₂₅ (0,1 M en agua), como se muestra en la figura 3.

Se encuentran ejemplos de la síntesis de AQC de Au₁₃ y Au₂₅, por ejemplo en Abad, J.M. et al., J. Am. Chem. Soc. 2007, 129 (43), 12932-12933; y Shichibu, Y. et al., J. Am. Chem. Soc. 2005, 127 (39), 13464-13465.

35 Ejemplo 3 – Uso de complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ como marcadores de seguridad aplicados en la superficie en papel de seguridad para la impresión de billetes moneda de curso legal

40 Este ejemplo 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 circular en la Fábrica Nacional de Moneda y Timbre (FNMT), barniz y entrecruzador de larga duración fabricados por Sicpa y una solución acuosa de complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ obtenida en el ejemplo 1.

Las características principales de la instalación y materiales indicados se describen a continuación:

45 Condiciones de la máquina de impresión en cada lado del papel:

50 Temperatura del túnel de secado: 145°C
 Velocidad de la máquina: 90 m/min
 Velocidad de succión: 2500 rpm
 Velocidad de soplado: 2400 rpm
 Humedad residual del papel después del secado: 6,1-6,8%

Condiciones del cilindro de huecograbado:

55 Tipo de aguafuerte: químico
 Delineado: 60 líneas/cm
 Profundidad de la célula: 54 micrómetros
 Tablero: 910 mm
 Diámetro: 200 mm

60 Condiciones del barniz y entrecruzador:

Nombre comercial del barniz: Primer 803696W

Nombre comercial del entrecruzador: Primer aditivo 370010
Viscosidad del barniz después de añadir el entrecruzador: 20 s CP4
Viscosidad del barniz para la aplicación: 18 s CP4

5 Condiciones principales del papel:

Composición fibrosa: 100% celulosa
Gramaje: 90 g/m²
Gramaje después del proceso de barnizado: 96 g/m²
10 Espesor: 115 micrómetros
Lisura Bendtsen en el lado del fieltro: < 700 ml/min
Lisura Bendtsen en el lado de la tela: < 800 ml/min
Porosidad Bendtsen: < 20 ml/min
Porosidad Bendtsen después de plegar: <140 ml/min
15 Valor Cobb 40-70 g/cm²
Ceniza: < 3%
Opacidad: 84%

20 Método de implementación:

Una vez puesta en marcha la máquina de impresión hasta alcanzar las condiciones de la máquina establecidas, se coloca el cilindro de huecograbado, se coloca la bobina de papel en el husillo de desenrollar y la red de papel se distribuye en el circuito de la máquina, el barniz se mezcla con el entrecruzador en una proporción del 1,5% en peso del último sobre el primero, en condiciones de agitación suave en el tambor real de 20 kg de barniz. Se añaden a esta mezcla 100 ml de la solución acuosa de complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ obtenida en el ejemplo 1. Una vez asegurada la perfecta dispersión de los componentes, el contenido del tambor se bombea en el pocillo de tinta de la máquina de impresión. El papel se coloca en el cilindro de impresión empezando la aplicación del barniz en la anchura completa de la red de papel en uno de los lados, controlando la humedad final del papel, la viscosidad del barniz y las condiciones de la máquina a lo largo del todo el proceso de impresión. Una vez el papel está enrollado en la salida de la máquina, la bobina se retira del enrollador y se coloca en el desenrollador en la dirección de desenrollado adecuada para imprimir el barniz en el lado opuesto. Después de terminar el proceso la bobina se deja en descanso durante un tiempo de desarrollo mínimo de 24 horas a temperatura ambiente (23°C y 50% de HR).

35 Ejemplo 4 – Uso de nanosistemas de dos complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ encapsulados en nanosomas como marcadores de seguridad aplicados en tinta de serigrafía con una red iridiscente en papel de seguridad para etiquetas de seguridad

40 Este ejemplo usa una máquina de serigrafía fabricada por Stork, una pantalla fabricada por Stork, papel fibroso basado en celulosa natural fabricado en un máquina de papel circular en la FNMT, tinta iridiscente, agente antiespumante y entrecruzador fabricados por Sicpa y una dispersión de la solución acuosa de AQC fluorescente de complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ obtenida en el ejemplo 1.

45 Las características principales de la instalación y materiales indicados se describen a continuación:

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

50 Temperatura del túnel de secado: 145°C
Velocidad de la máquina: 90 m/min
Velocidad de succión: 2500 rpm
Velocidad de soplado: 2400 rpm
Humedad residual del papel después del secado: 6,5%

55 Condiciones de la pantalla:

Referencia: RSI900
Desarrollo: 25 2/8 “
Malla: 105
Espesor: 105 micrómetros
60 Anchura: 910 mm

Condiciones de la tinta iridiscente y aditivos:

Nombre comercial de la tinta: tinta de serigrafía 5WR1241
 Nombre comercial del agente antiespumante: Aditivo 880775
 Nombre comercial del entrecruzador: Aditivo 370010
 Viscosidad de la tinta después de añadir el entrecruzador: 20 s CP4
 Viscosidad de la tinta de impresión: 18 s CP4

Condiciones principales del papel:

Composición fibrosa: 100% celulosa de algodón
 Gramaje: 90 g/m²
 Gramaje después del proceso de barnizado: 96 g/m²
 Espesor: 115 micrómetros
 Lisura Bendtsen en el lado del fieltro: < 700 ml/min
 Lisura Bendtsen en el lado de la tela: < 800 ml/min
 Porosidad Bendtsen: < 20 ml/min
 Porosidad Bendtsen después de plegar: <140 ml/min
 Valor Cobb 40-70 g/cm²
 Ceniza: < 3%
 Opacidad: 84%

Método de implementación:

Una vez puesta en marcha la máquina de impresión hasta alcanzar las condiciones de la máquina establecidas, se coloca la pantalla, se coloca la bobina de papel en el husillo de desenrollar y la red 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 último sobre el primero, en condiciones de agitación suave en el tambor real de 20 kg de tinta. Se añaden a esta mezcla 100 ml de la solución acuosa de complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ obtenida en el ejemplo 1 y un agente antiespumante según se necesite si se produce espuma. Una vez asegurada la perfecta dispersión de los componentes, el contenido del tambor se bombea en el pocillo de tinta de la máquina de impresión. El papel se posiciona en la pantalla de serigrafía empezando la impresión de la tinta a través de los agujeros en la pantalla según el diseño gráfico establecido en la misma en una de los lados, controlando la humedad final del papel, la viscosidad de la tinta y las condiciones de la máquina a lo largo de todo el proceso de impresión.

Ejemplo 5 – Uso de complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ encapsulados en nanosomas como marcadores de seguridad aplicados en la superficie de papel de seguridad para la impresión de pasaportes

Este ejemplo usa una máquina de papel circular y una dispersión acuosa de fibras de celulosa adecuadamente blanqueadas y refinadas en procesos de producción previos junto con diferentes productos químicos tales como agentes antiespumantes, agentes de retención de carga, agentes fijadores del color, rellenos minerales tales como dióxido de titanio o silicato de aluminio, colorantes pigmentos, reguladores iónicos y de pH y resinas resistentes a sequedad tales como carboximetilcelulosa (todos ellos añadidos en cantidades específicas dependiendo de las características del papel que se va a fabricar cuyas cantidades no se mencionan ya que no son relevantes para las propiedades que se van a alcanzar con los marcadores de seguridad), forman la pulpa base para la fabricación de papel con una consistencia de aproximadamente el 3% en peso con respecto a la cantidad de agua usada con un pH entre 7 y 8.

Posteriormente se añade a la pulpa de papel resina resistente a la humedad basada en poliamida-epiclorhidrina que también es fuertemente catiónica y tiene la posibilidad de formar enlaces covalentes similares al indicado, y tales enlaces se forman con tanta fibras de celulosa como queden con esta opción y también forma tales enlaces con si misma para formar la red del polímero necesaria para dar al papel el nivel de resistencia a humedad especificado.

Esta masa entera de fibras de celulosa y aditivos químicos posteriormente llega de la tinta del cabezal de la máquina a la forma redonda donde la capa de papel se forma después de los procesos de presión y secado.

Después de secar, el papel se mueve al área 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 añaden 100 ml de solución acuosa de complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ obtenida en el ejemplo 1 adecuadamente funcionalizados para tener la capacidad de formar enlaces covalentes con los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo del agente de encolado por cada 100 litros de agente de encolado.

El papel se seca posteriormente y se calandra hasta obtener una humedad absoluta del papel del 5%.

El papel fabricado por estos medios se usa posteriormente para imprimir pasaportes.

Ejemplo 6 – Uso de nanosistemas de complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ como marcadores de seguridad aplicados en la capa recubierta de papel para imprimir etiquetas de seguridad autoadhesivas

5 Este ejemplo usa una máquina de recubrimiento de cuchillo a la que se suministra una hoja de recubrimiento previamente preparada según la siguiente fórmula especialmente indicada para el uso de papel recubierto en técnicas de impresión offset para etiquetas de seguridad autoadhesivas.

10 Rellenos minerales: carbonato de calcio al 80% (suspensión Ref Albacar HO fabricada por Specialty Minerals) y caolín al 20% (referencia Supragloss 95 fabricada por Imerys) para obtener 50 partes de la hoja.

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

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

Espesante: 1 parte de carboximetilcelulosa.

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

Aditivos: 1 parte de hidróxido sódico.

Solución acuosa de complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ obtenida en el ejemplo 1: 1 parte.

25 Agua: el resto hasta 100 partes.

El papel autoadhesivo que se va a recubrir tiene las siguientes características:

Gramaje total: 200 g/m²

Gramaje del soporte siliconizado: 82 g/m²

30 Gramaje del adhesivo: 20 g/m²

Composición fibrosa del lado frontal: 100% celulosa de pulpa mecánica.

Condiciones de la máquina de recubrimiento:

35 Temperatura del túnel de secado: 145°C

Velocidad de la máquina: 150 m/min

Humedad residual del papel después del secado: 6,5%

Características del papel recubierto:

40 Gramaje total: 220 g/m²

Gramaje de la capa recubierta: 20 g/m²

Lisura Bekk en el lado recubierto: 200 segundos

Ceniza: 20%

45 Opacidad: 84%

Método de implementación:

50 Una vez se pone en marcha la máquina de recubrimiento hasta alcanzar las condiciones de la máquina establecidas, la bobina de papel se coloca en el husillo de desenrollar y la red de papel se distribuye en el circuito de la máquina, la hoja de recubrimiento se dosifica a la bandeja del recubridor de cuchillo y el proceso de recubrimiento empieza según las condiciones de la máquina establecidas hasta que se termina la bobina.

55 Después del proceso de recubrimiento, la bobina de papel se calandra hasta alcanzar la lisura establecida y se corta en el formato necesario para el posterior proceso de impresión en lámina o bobina de las etiquetas de seguridad.

Ejemplo 7 – Uso de complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ como marcadores de seguridad aplicados en la masa de fibra de seguridad para su inclusión en masa de papel de seguridad

60 Este ejemplo usa una máquina de extrusión de material plástico hecha de una tolva medidora con sección circular donde se dosificarán las pastillas de material polimérico, un medidor de pistón donde se dosificarán los complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ obtenida en el ejemplo 1, un extrusor de husillo único con mezclador de tipo Maddock y un cabezal giratorio, un sistema de refrigeración de aire, un sistema de templado o tensor

de fibras y un cortador. Los principales parámetros del proceso en uso y los parámetros de configuración de esta máquina se indican a continuación.

Configuración del husillo del extrusor:

- 5 Diámetro del husillo: 5 cm
- Longitud del husillo en el área de alimentación: 50 cm
- Longitud del husillo en el área de compresión: 30 cm
- Longitud del husillo en el área medidora: 20 cm
- 10 Ángulo de las palas: 17,65°
- Paso de rosca: 5 cm
- Hueco entre el cilindro y el husillo: 0,5 cm
- Profundidad de canal medidor: 0,25 cm
- Profundidad del canal de alimentación: 0,75 cm
- 15 Diámetro externo del cilindro: 7,01 cm
- Diámetro interno del cilindro: 5,01 cm
- Longitud del mezclador: 10 cm
- Número de agujeros del cabezal giratorio: 50
- 20 Diámetro de los agujeros: 0,15 mm

Parámetros del proceso del extrusor:

- Intervalo de temperaturas a lo largo del cilindro: 120-185°
- 25 Velocidad de flujo de fibra en la salida del cabezal giratorio: 10 l/h
- Velocidad de salida: 3,14 m/s (7,5 kg de fibra/hora)

Características del material polimérico:

- 30 Composición: polipropileno fabricado por LyonDellBasell (ref.: HM560R)
- Densidad de las pastillas: 0,91 g/cm³
- Temperatura de fusión: 145°C
- Índice de fluidez: 25 g/10 min (230°C/2,16 kg)

Características de las fibras de seguridad:

- 35 Espesor: 0,02 mm
- Longitud: 3 mm

Método de implementación:

- 40 Una vez que se pone en marcha la máquina de extrusión en la configuración y parámetros de proceso indicados, se cubre hasta alcanzar las condiciones de la máquina establecidas, la tolva calentada se alimenta con las pastillas de polipropileno. Los marcadores con los complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ obtenidos en el ejemplo 1 se introducirán usando un medidor de pistón vertical localizado entre el área de alimentación y el área de compresión del extrusor. El material se mezcla gradualmente y se presiona según se mueve a lo largo del husillo empezando con una presión atmosférica en la tolva y aumentando hasta la salida a través de la boquilla. Antes de alcanzar el mezclador, los componentes pasan a través de una malla o filtro. Después de pasar a través del mezclador el material se somete a máxima presión y pasa a través de un cabezal giratorio que tiene pequeños agujeros donde se producirán las fibras.

- 50 Una vez obtenidas las fibras, se deben enfriar por medio de una corriente de aire y posteriormente se recogen por un rodillo impulsor que alimenta la unidad de tensión. En esta unidad las fibras alinean su estructura cristalina en la dirección del eje del filamento lo que permite su alargamiento que se producirá mediante la acción de un rodillo que está al final de la cámara de secado y que rota a una velocidad 4 veces más rápida que la de la salida del cabezal giratorio.

A continuación otro rodillo llevará las fibras a la máquina cortadora donde un conjunto de hojas estacionarias cortará las fibras en la longitud específica.

- 60 Ejemplo 8 – Uso de nanosistemas de complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ como marcadores de seguridad aplicados en tinta de serigrafía de sustratos poliméricos para tarjetas de identificación

ES 2 614 738 T3

Este ejemplo usa una máquina de serigrafía fabricada conjuntamente por Stork y Thieme con secado por ultravioleta, pantalla Rotaplate fabricado por Stork, sustrato polimérico basado en poliéster, tinta de serigrafía fabricada por Sicpa y una solución acuosa de los complejos de transferencia de carga de $Au_{3-5}-Au_{15}$ obtenida en el ejemplo 1.

5 Las características principales de las instalaciones y materiales indicados se describen a continuación:

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

10 Velocidad de la máquina: 4000 hojas/hora
Condiciones de secado: 60%

Condiciones de la pantalla Rotaplate 125 W

15 Malla: 125 hpi
Espesor: 120 micrómetros
Área abierta: 43%
Diámetro: 140 micrómetros

20 Condiciones de la tinta iridiscente y aditivos:

Nombre comercial de la tinta: tinta de serigrafía 3Z1Q09
Viscosidad de la tinta de impresión: 120 s CP4

25 Condiciones principales del sustrato polimérico:

Composición: poliéster fabricado por PPG Industries (Ref.: Teslin SP 1000)
Espesor: 200 micrómetros

30 Método de implementación:

Una vez se pone en marcha la máquina hasta alcanzar las condiciones de la máquina establecidas, se coloca la pantalla y posicionan las de poliéster, una mezcla de tinta de serigrafía a la que se han añadido previamente 100 ml de la solución acuosa de los complejos de transferencia de carga de $Au_{3-5}-Au_{15}$ obtenida en el ejemplo 1 se bombeará en pocillo de tinta. La impresión de la tinta a través de los agujeros de la pantalla según el diseño gráfico establecido en la misma en uno de los lados, controlando la viscosidad de la tinta y las condiciones de la máquina a lo largo de todo el proceso de impresión se inicia posteriormente.

40 Ejemplo 9 – Uso de nanosistemas de complejos de transferencia de carga de $Au_{3-5}-Au_{15}$ como marcadores de seguridad aplicados en la capa recubierta de papel para imprimir sellos postales

Este ejemplo usa una máquina de recubrimiento de película a la que se suministra una hoja de recubrimiento previamente preparada según la siguiente fórmula de modo que el tipo y características del recubrimiento obtenido está especialmente indicado para un uso del papel recubierto en técnicas de impresión por huecograbado para sellos de correos.

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

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

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

Espesante: 1 parte de carboximetilcelulosa.

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

Aditivos: 1 parte de hidróxido sódico.

Solución acuosa de los complejos de transferencia de carga de $Au_{3-5}-Au_{15}$ obtenida en el ejemplo 1: 1 parte.

60 Agua: el resto hasta 100 partes.

ES 2 614 738 T3

El papel soporte que se va a recubrir tiene las siguientes características:

- 5 Gramaje total: 90 g/m²
- Espesor: 120 micrómetros
- Composición fibrosa: 100% celulosa de pulpa mecánica

Condiciones de la máquina de recubrimiento:

- 10 Temperatura del túnel de secado: 150°C
- Velocidad de la máquina: 170 m/min
- Humedad residual del papel después del secado: 5,5%

Características del papel recubierto:

- 15 Gramaje total: 110 g/m²
- Gramaje de la capa recubierta: 20 g/m²
- Lisura Bekk en el lado recubierto: 1800 segundos
- Ceniza: 15%
- Opacidad: 84%

Método de implementación:

- 25 Una vez se pone en marcha la máquina de recubrimiento hasta alcanzar las condiciones de la máquina establecidas, la bobina de papel se coloca en el husillo de desenrollar y la red de papel se distribuye en el circuito de la máquina, la hoja de recubrimiento se dosifica a la bandeja para suministrar a los cilindros en contacto con el papel y el proceso de recubrimiento empieza según las condiciones de la máquina establecidas hasta que se termina la bobina.

- 30 Después del proceso de recubrimiento, la bobina de papel se calandra hasta alcanzar la lisura establecida y se corta en el formato necesario para el posterior proceso de impresión en lámina o bobina de los sellos de correos.

Ejemplo 10 – Uso de nanosistemas de complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ como marcadores de seguridad aplicados en la capa engomada de papel para imprimir timbres fiscales o etiquetas de seguridad engomados

- 35 Este ejemplo usa una máquina de recubrimiento de película a la que se suministra una hoja de goma rehumectable previamente condicionada que está especialmente indicada para el uso de papel engomado para técnicas de impresión offset para timbres fiscales o etiquetas de seguridad engomados.

- 40 La hoja de goma rehumectable usada se basa en acetato de polivinilo, referencia A-4524 fabricada por Henkel Adhesives & Technologies. Se añaden 1 litro de la dispersión acuosa de los complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ obtenida en el ejemplo 1 y 1400 gramos de colorante alimenticio verde con referencia Verde Carta DAM líquido fabricado por Clariant previamente preparado mezclando 1 parte del colorante indicado y 3 partes de agua, por cada tanque de 1000 kg de hoja de goma.

- 45 El papel soporte que se va a engomar tiene las siguientes características:

- 50 Gramaje total: 95 g/m²
- Espesor: 98 micrómetros
- Composición fibrosa: 100% celulosa de pulpa mecánica

Condiciones de la máquina de recubrimiento:

- 55 Temperatura del túnel de secado: 130°C
- Velocidad de la máquina: 140 m/min
- Humedad residual del papel después del secado: 5,5%

Características del papel engomado:

- 60 Gramaje total: 105 g/m²
- Gramaje de la capa recubierta: 10 g/m²
- Adhesión de la goma rehumectable: 25 gF/mm
- Ceniza: 10%

Opacidad: 80%

Método de implementación:

5 Una vez la máquina de recubrimiento usada para aplicar la goma rehumectable se pone en marcha hasta alcanzar las condiciones de la máquina establecidas, la bobina de papel se coloca en el husillo de desenrollar y la red de papel se distribuye en el circuito de la máquina, la hoja de goma se dosifica en la bandeja para alimentar los cilindros en contacto con el papel y el proceso de engomado empieza según las condiciones de la máquina establecidas hasta que se termina la bobina.

10 Después del proceso de engomado, la bobina de papel se corta al formato necesario para el posterior proceso para impresión en lámina o bobina de los timbres fiscales o etiquetas de seguridad engomados.

15 Ejemplo 11 – Uso de complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ como marcadores de seguridad aplicados en la superficie en cintas de celulosa para la inserción en la masa de papel de seguridad para imprimir billetes de curso legal

20 Este ejemplo usa una máquina de impresión de huecograbado fabricada por Giave, un cilindro de huecograbado fabricado por Artcyl y aguafuerte por Ziraba, papel fibroso basado en celulosa natural fabricado por Miquel y Costas, tinta de huecograbado fabricada por Sicpa y una solución acuosa de los complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ obtenida en el ejemplo 1.

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

25 Condiciones de la máquina de impresión en cada lado del papel:

30 Temperatura del túnel de secado: 45°C
Velocidad de la máquina: 80 m/min
Tensión de la bobina: 150 N
Heliofun (sistema antiestático): 60%

Condiciones del cilindro de huecograbado:

35 Tipo de aguafuerte: químico
Delineación: 90 líneas/cm
Profundidad de la célula: 34 micrómetros
Plancha: 510 mm
Diámetro: 24" = 194,02 mm

40 Condiciones de la tinta:

45 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:

50 Composición fibrosa: 100% celulosa
Gramaje: 18 g/m²
Espesor: 30 micrómetros
Porosidad Bendtsen: 144 ml/min
Opacidad: 25%

Método de implementación:

55 Una vez puesta en marcha la máquina de impresión hasta alcanzar las condiciones de la máquina, se coloca el cilindro de huecograbado en el husillo de desenrollar y la red de papel se distribuye en el circuito de la máquina, la tinta se mezcla con 100 ml de la solución acuosa de complejos de transferencia de carga de Au₃₋₅-Au₁₅ obtenida en el ejemplo 1. Una vez asegurada la perfecta dispersión de los componentes, el contenido del tambor se bombea en el pocillo de tinta de la máquina de impresión. El papel se posiciona en el cilindro de impresión empezando la impresión de la tinta en el papel en uno de los lados, controlando la humedad final del papel, la viscosidad de la tinta y las condiciones de la máquina a lo largo del todo el proceso de impresión. Después de terminar el proceso la

60

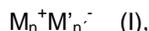
ES 2 614 738 T3

bobina se deja en descanso durante un tiempo de desarrollo mínimo de 24 horas a temperatura ambiente (23°C y 50% de HR).

REIVINDICACIONES

1. Uso de un complejo de transferencia de carga de al menos dos clústeres cuánticos atómicos (AQC) metálicos de diferente tamaño, M_n y $M'_{n'}$, de fórmula general (I):

5



en donde

10

los metales M y M', de los AQC metálicos son metales iguales o diferentes,

M_n , es el AQC menor que está presente en su forma oxidada, M_n^+ ,

$M'_{n'}$, es el AQC mayor que está presente en su forma reducida, $M'_{n'}^-$,

M_n^+ y $M'_{n'}^-$ están unidos por interacciones electrostáticas,

15

n y n' son respectivamente los números de átomos metálicos de M y M', y

n es menor que n'

como marcador para un documento, artículo o elemento de seguridad.

20

2. Uso según la reivindicación 1, en donde los metales iguales o diferentes, M y M', de los clústeres cuánticos atómicos metálicos se seleccionan de metales de transición o combinaciones de los mismos.

25

3. Uso según las reivindicaciones precedentes, en donde los metales iguales o diferentes, M y M', de los clústeres cuánticos atómicos metálicos se seleccionan de los metales de transición Au, Ag, Cu y combinaciones de los mismos, y más preferiblemente de Au, Ag y la combinación de los mismos.

30

4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el número de átomos metálicos, n y n', de los al menos dos clústeres cuánticos atómicos metálicos de diferente tamaño son entre 2 y 309 átomos metálicos (M_n , $2 \leq n \leq 309$), preferiblemente entre 2 y 102 átomos metálicos (M_n , $2 \leq n \leq 102$), más preferiblemente entre 2 y 55 átomos metálicos (M_n , $2 \leq n \leq 55$) y más preferiblemente entre 2 y 25 átomos metálicos (M_n , $2 \leq n \leq 25$).

35

5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la diferencia entre n y n' es entre 5 y 50 átomos.

40

6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el complejo de transferencia de carga comprende además ligandos ω -hidroxiácidos y ω -mercaptoácidos unidos a los clústeres cuánticos atómicos, M_n y $M'_{n'}$.

45

7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde después de excitar el complejo de transferencia de carga por una fuente de excitación externa se produce luminiscencia, preferiblemente fluorescencia, en el complejo de transferencia de carga.

50

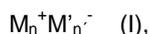
8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el desplazamiento de Stokes del complejo de transferencia de carga producido después de excitar el complejo de transferencia de carga por una fuente de excitación externa, es mayor de aproximadamente 150 nm, preferiblemente mayor de aproximadamente 300 nm.

55

9. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el complejo de transferencia de carga fluorescente tiene un tiempo de extinción mayor de 0,1 microsegundos, preferiblemente mayor de 1 microsegundo.

60

10. Elemento, artículo o documento de seguridad que comprende un complejo de transferencia de carga de al menos dos clústeres cuánticos atómicos (AQC) metálicos de diferente tamaño, M_n y $M'_{n'}$, de fórmula general (I):



en donde

65

los metales M y M', de los AQC metálicos son metales iguales o diferentes,

M_n , es el AQC menor que está presente en su forma oxidada, M_n^+ ,

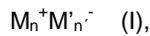
$M'_{n'}$, es el AQC mayor que está presente en su forma reducida, $M'_{n'}^-$,

M_n^+ y $M'_{n'}^-$ están unidos por interacciones electrostáticas,

n y n' son respectivamente los números de átomos metálicos de M y M', y n es menor que n'

como se define en las reivindicaciones 1 a 6.

- 5
11. El elemento de seguridad según la reivindicación precedente seleccionado del cuerpo del sustrato, hilos de seguridad, fibras de seguridad, filigranas, efectos táctiles, tiras de celulosa de seguridad, capas de gomas, lacas, parches, tablas, hologramas, tintas de seguridad y láminas plásticas.
- 10
12. El documento o artículo de seguridad según la reivindicación 10 seleccionado de papel de seguridad, sobres, cheques, billetes de banco, documentos de identidad, billetes, sellos, entradas, papeles impresos y certificados.
- 15
13. Un método para fabricar un elemento, documento o artículo de seguridad según las reivindicaciones 10-12, que comprende incorporar un complejo de transferencia de carga de al menos dos clústeres cuánticos atómicos (AQC) metálicos de diferente tamaño, M_n y $M'_{n'}$, de fórmula general (I):



20 como se define en las reivindicaciones 1 a 6,

- i) durante la fabricación del material usado para fabricar el elemento, documento o artículo de seguridad,
- ii) como parte de un aditivo que se añade al elemento, documento o artículo de seguridad,
- iii) en la superficie de dicho artículo o documento, o
- 25 iv) como parte de uno o más de los colorantes o tintas usados en la fabricación del documento o artículo de seguridad.
14. Un método para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad, como se define en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 que comprende:
- 30 a) irradiar el documento, artículo o elemento de seguridad con una fuente de excitación externa a una longitud de onda de excitación predeterminada, $\lambda_{exc.}$, para excitar el complejo de transferencia de carga, y
- b) detectar uno o más de los siguientes parámetros:
- 35 - longitud de onda de emisión ($\lambda_{em.}$),
- intensidad,
- tiempo de vida media,
- anisotropía,
- de dicho complejo de transferencia de carga por medios de detección adecuados.

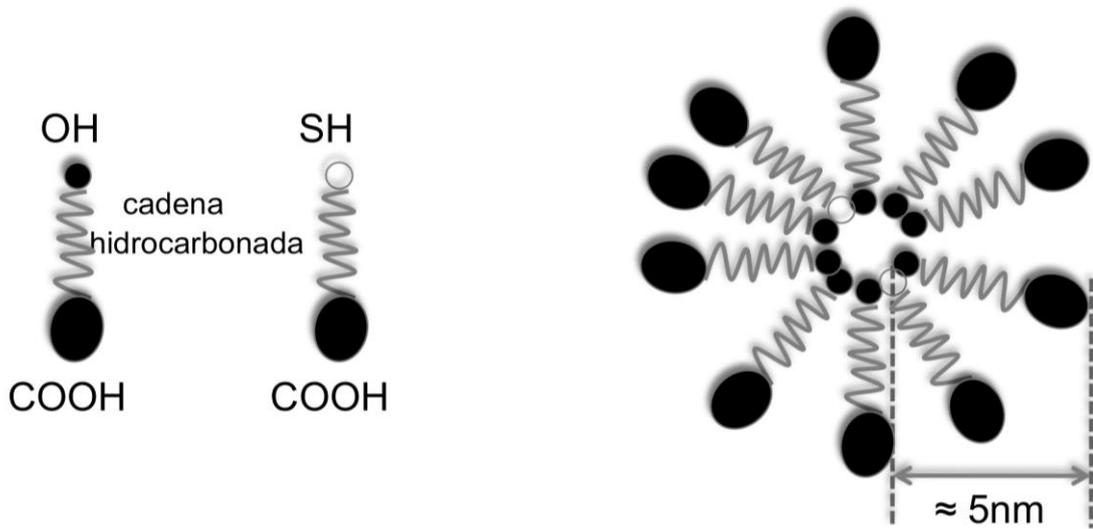


Fig. 1

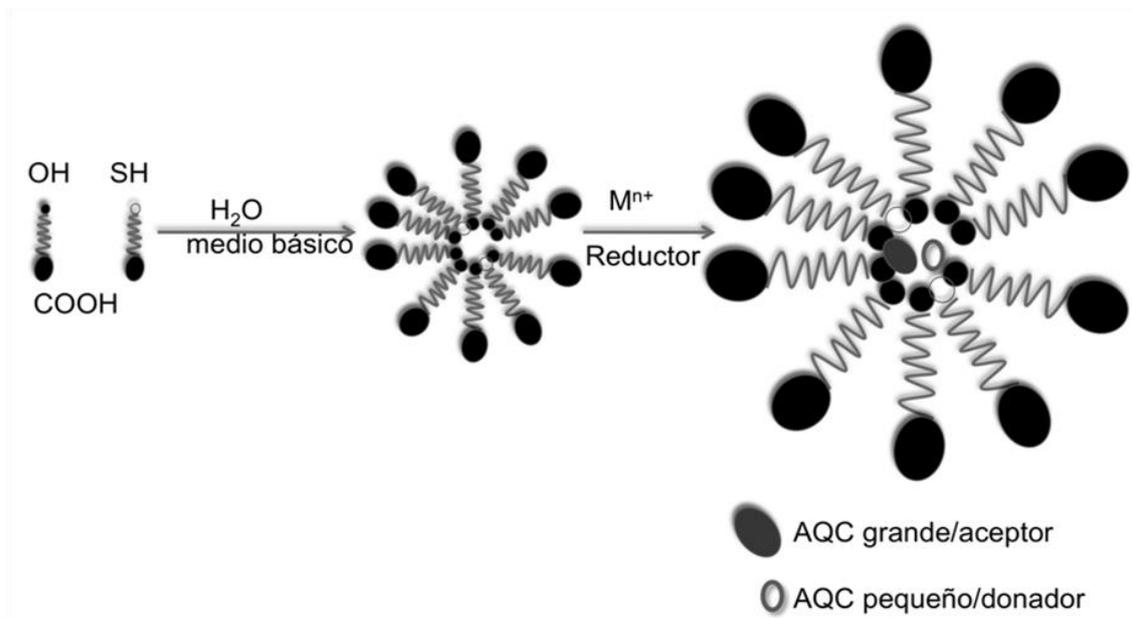


Fig.2

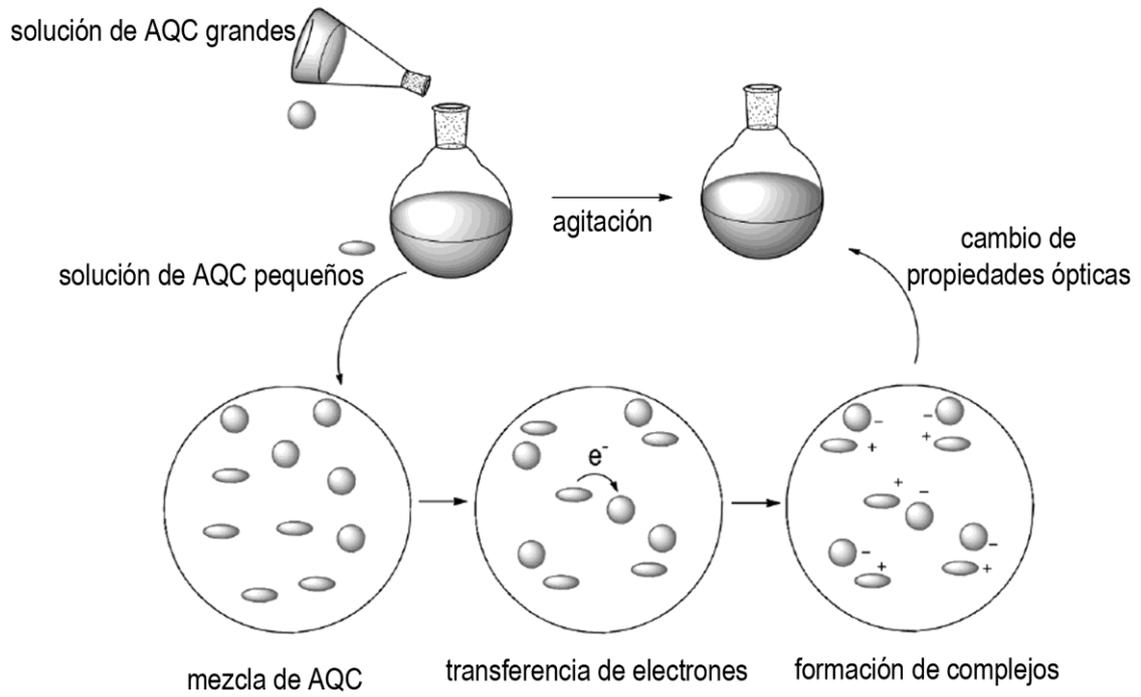


Fig. 3

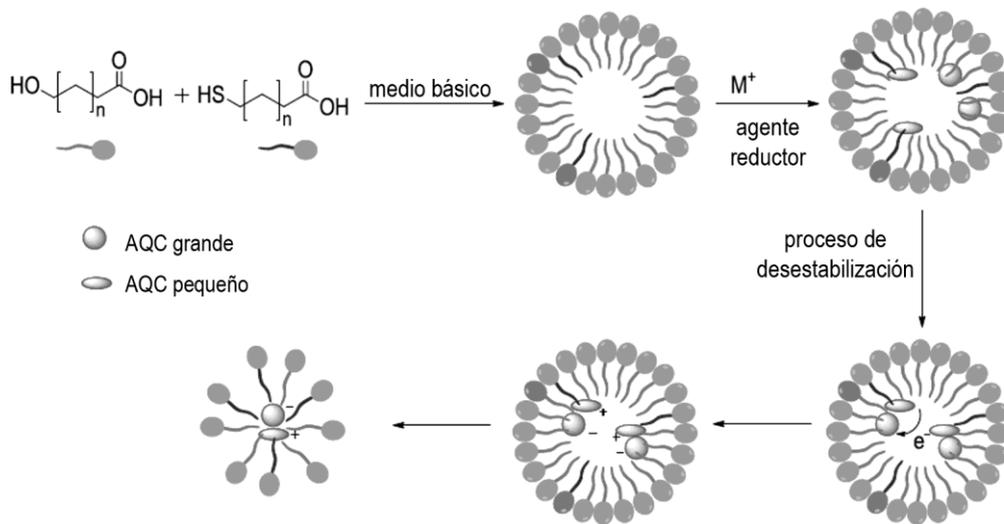


Fig. 4

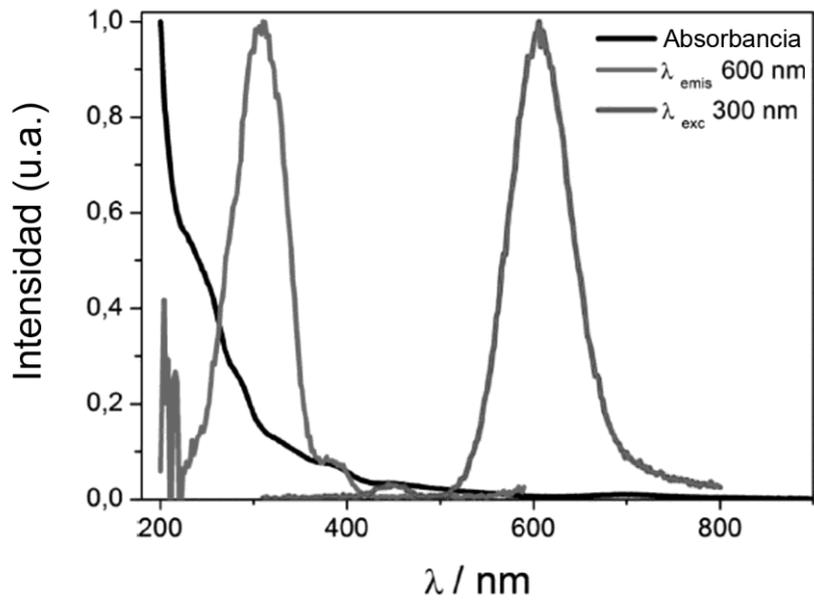


Fig. 5

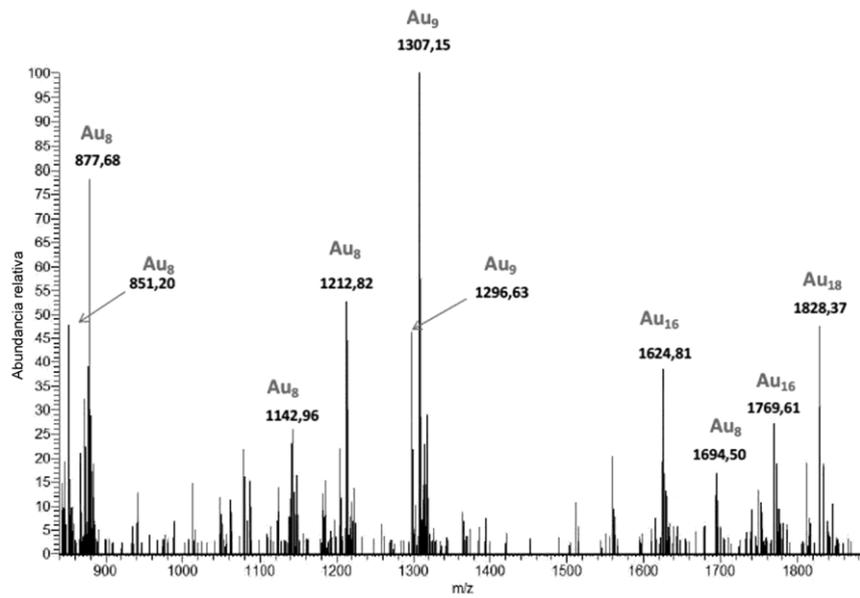


Fig. 6