

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 725**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/50** (2014.01)

**C09D 11/38** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2010 PCT/EP2010/056350**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.11.2010 WO2010130681**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2010 E 10719335 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2430103**

54 Título: **Documento de seguridad que consta de quelatos luminiscentes**

30 Prioridad:

**12.05.2009 WO PCT/IB2009/005572**

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

**26.06.2017**

73 Titular/es:

**SICPA HOLDING SA (100.0%)  
Avenue de Florissant 41  
1008 Prilly, CH**

72 Inventor/es:

**ABOUTANOS, VICKIE;  
TILLER, THOMAS;  
REINHARD, CHRISTINE y  
RASCAGNÈRES, STÉPHANIE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 619 725 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**

Documento de seguridad que consta de quelatos luminiscentes

Campo de la invención:

5 La invención se refiere al campo de los documentos de seguridad y tiene por objeto mejorar el nivel de seguridad de dichos documentos.

Antecedentes de la invención:

10 Los documentos seguros tales como dinero corriente, pasaportes o tarjetas de identidad son cada vez más falsificados en todo el mundo. Esta situación es un problema muy crítico para los gobiernos y la sociedad en general. Por ejemplo, las organizaciones criminales pueden utilizar pasaportes o tarjetas de identidad falsos para tráfico de seres humanos. A medida que las tecnologías reprográficas se hacen cada vez más sofisticadas, se hace aún más difícil hacer una distinción clara entre un documento falso y el original. Por lo tanto, la seguridad de los documentos tiene un impacto considerable en la economía de los países y también en las víctimas del tráfico ilícito que involucra documentos falsificados.

15 Los pasaportes y documentos de identidad son en general documentos de seguridad que contienen un gran número de protecciones, tales como hologramas, códigos de barras, datos cifrados, papeles o sustratos específicos, etc. Algunas protecciones son visibles a simple vista (rasgos "manifiestos"), otras protecciones son invisibles (rasgos "encubiertos") y su detección requiere equipo específico.

20 En la solicitud de patente US 2007/0225402 se describe el uso de una tinta luminiscente ultravioleta, que se imprime en forma de marcas distintivas sobre el documento. La tinta luminiscente ultravioleta es invisible bajo luz natural, de manera que las marcas distintivas sólo pueden revelarse bajo irradiación con luz UV. Esta tinta luminiscente ultravioleta es útil para aplicar códigos a documentos de seguridad tales como pasaportes o billetes de banco. En el documento citado, se usan procesos de impresión, incluyendo la serigrafía, fotograbado, tipografía y impresión offset para aplicar las tintas fluorescentes ultravioletas invisibles.

25 Los compuestos luminiscentes en forma de pigmento han sido ampliamente utilizados en tintas y otras preparaciones (véase los documentos US 6565770, WO08033059, WO08092522). Ejemplos de pigmentos luminiscentes se pueden encontrar en ciertas clases de compuestos inorgánicos, tales como los sulfuros, oxisulfuros, fosfatos, vanadatos, granates, espinelas, etc. de cationes no luminiscentes, dopado con al menos un catión luminiscente seleccionado de iones de metal de transición o de tierras raras.

30 Otra clase de compuesto útil para producir luminiscencia en tintas está formado por ciertos complejos de metal de tierras raras, tal como se describe en las solicitudes de patente WO 2009/005733 o en la patente estadounidense No. 7.108.742.

35 Un proceso particular para imprimir un documento de seguridad con compuestos luminiscentes, en particular complejos de metales de tierras raras luminiscentes, es la impresión por inyección de tinta, y más particularmente la impresión térmica por inyección de tinta. Las impresoras térmicas de inyección de tinta utilizan cartuchos de impresión que tienen una serie de diminutas cámaras calentadas eléctricamente, construidas por fotolitografía. Para producir una imagen, la impresora envía un impulso de corriente eléctrica a través de elementos calentadores dispuestos en la parte posterior de cada cámara, provocando una explosión de vapor en la cámara, para formar una burbuja, que propulsa una gotita de tinta a través de un orificio de la cámara hacia el papel que se encuentra en frente de él (de ahí el nombre comercial Bubblejet® para ciertas impresoras de inyección de tinta). La tensión superficial de la tinta, así como la condensación y por lo tanto la contracción de la burbuja de vapor, empujan una carga adicional de tinta dentro de la cámara a través de un canal estrecho unido a un depósito de tinta.

40

La tinta utilizada es acuosa (es decir, una tinta a base de agua que comprende pigmentos o colorantes), y el cabezal de impresión es generalmente más barato de producir que el equipo requerido para otras tecnologías de inyección de tinta. Sin embargo, su vida útil es corta, y generalmente se intercambia con el cartucho de tinta vacío.

45 Un problema importante encontrado con las impresoras de inyección de tinta es el secado de la tinta en las boquillas del cabezal de impresión, haciendo que los pigmentos y/o colorantes formen un depósito sólido que taponan los orificios microscópicos de tinta. La mayoría de las impresoras impiden este secado cubriendo automáticamente las boquillas del cabezal de impresión con una tapa de goma cuando la impresora no está en uso. La pérdida abrupta de energía o la desconexión de la impresora antes de que haya tapado el cabezal de impresión, pueden causar que el cabezal de impresión se seque. Además, incluso cuando está tapado - este sello no es perfecto -, durante un período de varias semanas, la tinta en las boquillas puede secarse y provocar taponamiento. Una vez que la tinta comienza a secarse en las boquillas, el volumen de la gota se ve afectado, la trayectoria de la gota puede cambiar, o la boquilla puede dejar de inyectar tinta completamente.

50

55 En el caso de tintas de inyección de tinta luminiscentes que comprenden complejos de metal de tierras raras, la estabilidad del complejo en agua es crítica para evitar la obstrucción de la boquilla. Con el fin de evitar un secado

prematureo, la adición de agua o disolvente, para diluir suficientemente la tinta, es una solución obvia. Sin embargo, la dilución con agua o disolvente reduce la intensidad de la luminiscencia (y por tanto la facilidad de detección) del documento de seguridad impreso con dicha tinta.

5 Otro problema encontrado en la impresión térmica por inyección de tinta es "Kogación". Kogación (del japonés "koge" = quemar, calcinar, carbonizar) es la descomposición térmica de componentes de la tinta en la superficie de los elementos calefactores dispuestos en la parte posterior de cada cámara del cabezal de impresión por inyección de tinta produciendo productos de descomposición sólidos que pueden luego obstruir la boquilla de la cámara.

10 Aunque los complejos de metales de tierras raras representarían una forma muy útil de impartir luminiscencia a las tintas de inyección de tinta, el problema del secado de la tinta en las boquillas hace que sea a menudo imposible usar los cartuchos de inyección de tinta en su totalidad, y causa por lo tanto un mayor costo de los cartuchos de tinta. Esto no sólo tiene un impacto ecológico y de seguridad, debido al problema de "reciclaje" causado por dicho cartucho "usado", sino también un impacto no despreciable en el costo de impresión.

15 Por lo tanto, todavía existe la necesidad crucial de resolver los problemas mencionados anteriormente con el fin de promover el uso eficiente de tintas de inyección luminiscentes basadas en complejos de metales de tierras raras y, por lo tanto, obtener documentos de seguridad correctamente impresos y protegidos durante toda la vida del cartucho de tinta.

Sumario de la invención:

La presente invención supera las desventajas antes descritas:

- 20
1. i. proporcionando un nivel estable de luminiscencia para los documentos de seguridad de marcación eficiente durante toda la vida útil del cartucho de tinta,
  2. ii. proporcionar una tinta luminiscente que contiene un complejo de metal de tierras raras estable,
  3. iii. evitando la obstrucción de la boquilla responsable de la imposibilidad de usar el cartucho de tinta en su totalidad.

Lo anterior se logra usando una composición de inyección de tinta acuosa específica que comprende al menos una clase específica de complejos de metal de tierras raras en una proporción específica.

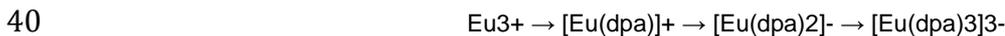
25 Los complejos de metales de tierras raras de la presente invención se eligen entre los complejos de lantánidos luminiscentes de iones de tierras raras trivalentes con tres ligandos heteroarilo de 5 o 6 miembros tridentados con doble carga negativa.

30 La tinta luminiscente utilizada comprende un complejo tris estable, soluble en agua, de un catión de tierras raras trivalente con un número atómico entre 58 y 70, tal como: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y sus mezclas, con un ligando heteroarilo tridentado, con doble carga negativa que absorbe en la región ultravioleta y/o azul del espectro electromagnético. La emisión luminiscente en estos complejos de lantánidos se debe a transiciones internas de la cápsula f, tales como: 5D0 → 7F1 y 5D0 → 7F2 para Eu(3+).

De acuerdo con la presente invención, se utiliza un complejo estequiométrico puro del ión trivalente de tierras raras, en lugar de una solución de una sal de iones de tierras raras en un gran exceso del ligando.

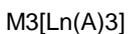
35 Esto es posible con ligandos que forman complejos aniónicos muy estables con el ión trivalente de tierras raras, de tal manera que no se produce disociación (hidrólisis o pirólisis) en solución acuosa tras el calentamiento. La hidrólisis podría dar lugar a precipitados y la correspondiente obstrucción de la boquilla.

Un ejemplo de tal ligando es el dianión de ácido dipicolínico, dpa<sup>2-</sup>, que forma un complejo 1:3 estable, altamente soluble en agua con iones de tierras raras trivalentes tales como Eu(3+), de acuerdo con la fórmula :



que no se hidroliza en solución acuosa.

De este modo, de acuerdo con la presente invención, se usa una sal compleja pura de la siguiente fórmula como el componente de tinta luminiscente:



45 en la que M se elige entre los cationes alcalinos Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> y Cs<sup>+</sup> y sus mezclas;

en la que Ln se elige entre los cationes de tierras raras trivalentes de Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm y Yb y sus mezclas;

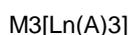
y en la que A es un ligando heteroarilo de 5 o 6 miembros tridentado con doble carga negativa, tal como el anión dipicolinato.

El uso de dicha sal compleja pura evita cualquier exceso innecesario de ligando libre en la tinta, reduciendo así su contenido de sólidos totales, y con ello su tendencia a obstruir (ocluir) las boquillas de inyección de tinta a través de la Kogación o secado.

Estas y otras características y ventajas de la presente invención se comprenderán más fácilmente a partir de una lectura de la siguiente descripción detallada por los expertos en la técnica. Debe apreciarse que ciertas características de la invención que son, por claridad, descritas arriba y abajo en el contexto de realizaciones separadas, también pueden proporcionarse en forma combinada en una única realización. Por el contrario, se pueden proporcionar también por separado o en cualquier subcombinación, diversas características de la invención que se describen, por brevedad, en el contexto de una única realización. Además, la referencia a los valores indicados en rangos incluye todos y cada uno de los valores dentro de ese intervalo.

Descripción detallada de la invención:

De acuerdo con la presente invención, la composición de tinta acuosa para inyección comprende al menos un complejo de lantánido luminescente de la fórmula:



en la que M se elige entre los cationes alcalinos  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  y  $Cs^+$  y sus mezclas;

en la que Ln se elige entre los cationes trivalentes de tierras raras de Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm y Yb;

y en la que A es un ligando heteroarilo de 5 o 6 miembros tridentado con doble carga negativa, tal como el anión de dipicolinato,

en la que el complejo tiene una estequiometría 1:3 (Ln:A) exacta.

El procedimiento para obtener el complejo  $M_3[Ln(A)_3]$  de la presente invención comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto precursor de un ión lantánido trivalente Ln con 3 equivalentes del ligando A heteroarilo de 5 o 6 miembros tridentado con doble carga negativa en presencia de al menos 3 equivalentes del catión alcalino M.

Como compuesto precursor de un ión lantánido trivalente Ln, se puede usar un óxido  $Ln_2O_3$ , un cloruro,  $LnCl_3$ , un carbonato,  $Ln_2(CO_3)_3$  o un acetato,  $Ln(CH_3COO)_3$ .

El ligando A heteroarilo de 5 o 6 miembros tridentado con doble carga negativa puede emplearse como el ácido libre  $H_2A$ , junto con la cantidad requerida de base, como la sal monoalcalina HMA, o como la sal dialcalina  $M_2A$ .

Los componentes de la sal compleja se combinan en solución acuosa, por ejemplo:

$EuCl_3 + 3 Na_2(dpa) \rightarrow Na_3[Eu(dpa)_3] + 3 NaCl$  y la sal compleja resultante se recristaliza preferiblemente, para separarla de los subproductos de la reacción, tal como NaCl, que no son deseables para conseguir la objetivo de la invención, es decir, una tinta con los contenidos más bajos posibles de sólidos.

La ventaja del procedimiento de recristalización es proporcionar una sal compleja de lantánido con un contenido mínimo de subproductos. Esto tiene un impacto sobre la solubilidad del complejo y sobre los fenómenos de secado o de Kogación. En una realización preferida, la concentración de  $Cl^-$  presente con la sal compleja está por debajo de 0,1% de  $Cl^-$  del peso total de la sal compleja o 0,17% de NaCl, respectivamente. Para obtener una alta calidad de impresión, el contenido final de cloruro de la sal compleja no debe exceder del 0,1% en peso. En el caso de una calidad de impresión aceptable, el contenido de cloruro de la sal compleja está comprendido entre 0,1% en peso y 0,25% en peso.

En una realización preferida, el ligando de heteroarilo A de 5 o 6 miembros tridentado, con doble carga negativa, se selecciona del grupo que consiste en piridina, imidazol, triazol, pirazol, pirazina que porta por lo menos un grupo de ácido carboxílico. El heteroarilo de 5 a 6 miembros de la presente invención que porta al menos un grupo carboxílico puede estar además sustituido por un grupo hidroxilo, amino, alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono, tal como un grupo metoxi, etoxi, isopropoxi, etc., o un alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, isopropilo, etc.

Los ligandos de heteroarilo A de 5 o 6 miembros tridentados específicos con doble carga negativa usados en las sales complejas de la invención se seleccionan del grupo que consiste en ácido dipicolínico, ácido 4-hidroxi-piridin-2,6-dicarboxílico, ácido 4-amino-piridin-2,6-dicarboxílico, ácido 4-etoxi-piridin-2,6-dicarboxílico, ácido 4-isopropoxi-piridin-2,6-dicarboxílico y/o ácido 4-metoxi-piridin-2,6-dicarboxílico.

En una realización más preferida, el ligando A heteroarilo de 5 o 6 miembros tridentado, con doble carga negativa, presente en la tinta de acuerdo con la presente invención se selecciona del grupo que consiste en ácido dipicolínico y/o ácido 4-hidroxi-piridin-2,6-dicarboxílico y el ión lantánido trivalente es de Europio ( $Eu^{3+}$ ) y/o Terbio ( $Tb^{3+}$ ). En la forma de realización más preferida, se utilizan ácido dipicolínico o ácido 4-hidroxi-piridin-2,6-dicarboxílico en combinación con europio ( $Eu^{3+}$ ).

El porcentaje de la sal compleja de lantánidos en la tinta acuosa para inyección de la presente invención está entre 1 a 15% en peso con base en el peso total de la composición, más preferiblemente 1 a 8% en peso e incluso más preferiblemente 1 a 3% en peso.

5 Todos los complejos de lantánidos anteriores muestran una fuerte absorción en la región ultravioleta del espectro electromagnético. De acuerdo con la Figura 1, una tinta acuosa de la presente invención, con base en  $[\text{Eu}(\text{dpa})_3]_3$ , muestra una fuerte emisión roja con un máximo a 617 nm cuando se expone a luz UV de 254 nm.

La tinta acuosa de acuerdo con la presente invención es adecuada para impresión térmica por inyección de tinta que es una técnica de impresión por inyección de tinta eficaz para la codificación y marcación de productos, envases o documentos de valor.

10 Con el fin de evitar el secado prematuro de la composición acuosa de tinta de acuerdo con la presente invención durante el proceso de impresión, la tinta acuosa de inyección de la invención comprende además al menos una sustancia higroscópica. La sustancia higroscópica se selecciona cada una independientemente del grupo que consiste en alcohol primario, secundario o terciario, lactamas, glicoles poliméricos, glicol, sulfonas cíclicas.

15 En una realización más preferida, la sustancia higroscópica se selecciona cada una independientemente del grupo que consiste en DL-hexano-1,2-diol, 2-pirrolidona, sulfolano, tetrametilén sulfóxido, gamma-butirolactona, 1,3-dimetil-2-imidazolinona, 2-propanodiol, pentanodiol, 1,2-hexanodiol, trimetilolpropano, glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, polipropilenglicol, polietilenglicol, etanol, propanol, butanol.

El porcentaje de la sustancia higroscópica en la tinta acuosa de la invención está entre el 5 y el 45%, con base en el peso total de la composición, más preferiblemente del 10 al 45% e incluso más preferiblemente del 20 al 45%.

20 La composición de tinta acuosa de acuerdo con la invención también puede incluir además al menos un colorante o pigmento visible que daría color a la presente tinta cuando se mezcla con ella. En una realización preferida, el colorante o pigmento visible se selecciona del grupo que consiste en colorantes monoazo y/o disazo, colorantes de complejos monoazo de Cu. Ejemplos de tales colorantes pueden ser los producidos por la compañía CIBA bajo el nombre IRGASPERSE Jet®. La composición de tinta acuosa de acuerdo con la invención contiene además 1 a 15% en peso de un colorante o pigmento visible, con base en el peso total de la composición.

Dependiendo de la naturaleza de los documentos de seguridad que se van a imprimir, la tinta de impresión de acuerdo con la presente invención puede comprender adicionalmente aditivos habituales, tales como, por ejemplo, agentes fungicidas, biocidas, surfactantes, secuestrantes, ajustadores de pH, codisolventes o aglutinantes, tales como, por ejemplo, aglutinantes de acrilato, en las cantidades habituales para estos aditivos.

30 Otro objetivo de la presente invención es el uso de la tinta acuosa de acuerdo con la presente invención para autenticar un artículo, tal como un billete de banco, un pasaporte, un documento de seguridad, un documento de valor, un boleto, una lámina de papel metalizado, un hilo, una etiqueta, una tarjeta o un bien comercial.

También es otro objetivo de la presente invención proporcionar un documento de seguridad que comprenda al menos una capa elaborada con una tinta de acuerdo con la invención.

35 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitativos. Los porcentajes son en peso. Los expertos en la técnica reconocerán que son posibles muchas variaciones dentro del espíritu y alcance de estos ejemplos, los cuales se pretende ser definidos por las siguientes reivindicaciones y sus equivalentes en los que todos los términos se entienden en su sentido razonable más amplio, a menos que se indique lo contrario.

40 La Figura 1 muestra el espectro de luminiscencia de una impresión por inyección de tinta que contiene  $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{dpa})_3]$ , excitada a 254 nm. Se puede observar una fuerte emisión roja con un máximo a 617 nm con una excitación a 254 nm.

**Ejemplos:**

Síntesis de  $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{dpa})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

45 Se disolvieron 315 g de ácido 2,6-piridin-dicarboxílico en 5,41 de agua destilada a 90°C. Se añadió una solución de 230 g de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 250 ml de agua bajo agitación continua. Después se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente y se neutralizó con una solución 2 M de NaOH hasta que el pH alcanzó un valor entre 7,5-8,5.

Una vez que el pH era estable, se evaporó la solución a sequedad. El polvo resultante se redisolvió en agua caliente en una relación sólido/líquido de 1/2,25. Para cristalizar el producto, se enfrió lentamente la solución a temperatura ambiente. El producto cristalizado se filtró y luego se secó.

Síntesis de  $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{dpa})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

50 Se disolvieron 315 g de ácido 2,6-piridin-dicarboxílico en 5,41 de agua destilada a 90°C. A continuación se añadió una solución de 235 g de  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 250 ml de agua. La solución enfriada se neutralizó con NaOH 2 M hasta que el pH alcanzó un valor de 7,5-8,5. Una vez que el pH era estable, se filtró y se concentró la solución hasta un volumen final de

reacción de 1,5 litros. A continuación, se redisolvió el precipitado a 90°C y se dejó cristalizar el producto durante la noche. Después se aisló el producto pasando a través de un secador centrífugo. Para aumentar la pureza del producto final, se puede volver a dispersar el polvo en una mezcla de agua y hielo. El polvo lavado puede finalmente filtrarse y secarse.

5 Ejemplo de formulación de una tinta que contiene un complejo de acuerdo con la invención:

Negro con rojo fluorescente (254 nm):

10 A una solución de agua desionizada (204 g) se le añade 2-pirrolidona (30 g) y 1,2-hexanodiol (15 g). La solución se agita a 500-600 rpm con el fin de obtener una solución homogeneizada. Se añaden 15 g de  $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{dpa})_3]$  a la solución, luego se calienta a 40°C hasta que el complejo se solubiliza totalmente. La solución se enfría a temperatura ambiente y luego se añaden 18 g de Irgasperse® Jet Cyan RL, 13,65 g de Irgasperse® Jet amarillo RL y 4,35g Irgasperse® Jet Magenta B, se agita la mezcla a 500-600 rpm aproximadamente durante 20 minutos. Después de agitar, se filtra la solución para eliminar todos los compuestos insolubles y los productos que no han reaccionado.

15 La tinta negra obtenida se empaqueta en un cartucho HP45 y se utiliza con una impresora Deskjet de la serie 960Cxi, 970Cxi, 980Cxi o 990Cxi. La fluorescencia a 254 nm se verifica usando una lámpara Fisher Bioblock Scientific VL-4.LC que es bien visible.

Con el fin de evaluar la estabilidad de la tinta, se realizaron dos ensayos:

- Impresión de 200 páginas seguida de 2 a 4 días de interrupción y reinicio para otras 400 páginas.
- Se hacen pruebas de impresión cortas después de 1 semana, 2 semanas, 3 semanas, 4 semanas y luego cada 4 semanas durante un período de 6 meses.

20 No se produjeron problemas de impresión y secado con la tinta de acuerdo con la presente invención durante los ensayos de estabilidad. En todos los casos la intensidad de fluorescencia permaneció sin cambios a un nivel muy satisfactorio.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa de tinta para inyección que comprende al menos un complejo de lantánido luminiscente de la fórmula:
- M3[Ln(A)3]
- 5 en la que M se elige entre los cationes alcalinos Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> y Cs<sup>+</sup> y sus mezclas;
- en la que Ln se elige entre los cationes de tierras raras trivalentes de Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm y Yb y sus mezclas;
- 10 y en la que A es un ligando heteroarilo de 5 o 6 miembros tridentado con doble carga negativa, seleccionado del grupo que consiste en piridina, imidazol, triazol, pirazol, pirazina opcionalmente sustituidos que portan al menos un grupo de ácido carboxílico, en donde el grupo sustituyente consiste en un grupo hidroxilo, amino, alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono
2. La composición acuosa de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el grupo alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono es metoxi, etoxi o isopropoxi.
- 15 3. La composición acuosa de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono es metilo, etilo o isopropilo.
4. La composición acuosa de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el complejo de lantánidos es un producto recristalizado que tiene una estequiometría exacta de 1:3.
5. La composición acuosa de tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que no está presente en la tinta ningún ligando A excesivo en forma libre.
- 20 6. La composición acuosa de tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que su contenido final en Cl<sup>-</sup> no excede de 0,1% con base en el peso total del complejo.
7. La composición acuosa de tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que su contenido final en Cl<sup>-</sup> está comprendido entre 0,1% y 0,25% con base en el peso total del complejo.
- 25 8. La composición acuosa de tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye además al menos una sustancia higroscópica.
9. La composición acuosa de tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye además al menos un colorante o pigmento visible.
10. La composición acuosa de tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene 1-15% en peso de complejos de lantánidos luminiscentes, con base en el peso total de la composición.
- 30 11. La composición acuosa de tinta de acuerdo con la reivindicación 8, que contiene de 5 a 45% en peso de sustancia higroscópica, con base en el peso total de la composición.
12. La composición acuosa de tinta de acuerdo con la reivindicación 9, que contiene 1 a 15% en peso de un colorante o pigmento visible, con base en el peso total de la composición.
- 35 13. La composición acuosa de tinta de acuerdo con las reivindicaciones 8 y 11, en la que la sustancia higroscópica se selecciona cada una independientemente del grupo que consiste en alcohol primario, secundario o terciario, lactamas, glicol polimérico, glicol, sulfona cíclica.
14. La composición acuosa de tinta de acuerdo con las reivindicaciones 8 y 11, en la que la sustancia higroscópica se selecciona cada una independientemente del grupo que consiste en DL-hexano-1,2-diol, 2-pirrolidona, sulfolano, tetrametilén sulfóxido, gamma-butirolactona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 2-propanodiol, pentanodiol, 1,2-hexanodiol, trimetilolpropano, glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, polipropilenglicol, polietilenglicol, etanol, propanol, butanol.
- 40 15. La composición acuosa de tinta de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el colorante o pigmento visible se selecciona del grupo que consiste en colorantes monoazo y/o disazo, colorantes de complejos monoazo de Cu.
16. La composición acuosa de tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el ligando A de heteroarilo de 5 o 6 miembros tridentado, con doble carga negativa, se selecciona del grupo que consiste en piridina, imidazol, triazol, pirazol, pirazina, que porta al menos un grupo carboxílico.
- 45 17. La composición acuosa de tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que A es ácido dipicolínico y/o ácido 4-hidroxipiridin-2,6-dicarboxílico y en la que Ln se elige entre los iones trivalentes de Europio (Eu<sup>3+</sup>) y/o Terbio (Tb<sup>3+</sup>).

18. Uso de la tinta acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores para autenticar un artículo, tal como un billete de banco, un pasaporte, un documento de seguridad, un documento de valor, un boleto, una lámina de papel metalizado, un hilo, una etiqueta, una tarjeta o un bien comercial.
- 5 19. Un documento de seguridad que comprende al menos una capa elaborada con una tinta de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 17.
20. Un procedimiento para obtener el complejo  $M3[Ln(A)3]$  de la presente invención, que comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto precursor de un ión lantánido trivalente Ln con 3 equivalentes del ligando A de heteroarilo de 5 o 6 miembros tridentado, con doble carga negativa en presencia de al menos 3 equivalentes del catión alcalino M.
- 10 21. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, en el que el compuesto precursor del ión lantánido trivalente Ln se selecciona del grupo constituido por los óxidos  $Ln_2O_3$ , los cloruros  $LnCl_3$ , los carbonatos  $Ln_2(CO_3)_3$  y los acetatos  $Ln(CH_3COO)_3$ .
22. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 20 o 21, en el que se emplea el ligando A de heteroarilo de 5 o 6 miembros tridentado, con doble carga negativa como el ácido libre  $H_2A$  junto con la cantidad requerida de base o como la sal monoalcalina HMA o como la sal dialcalina  $M_2A$ .
- 15 23. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 20 a 22, en el que los componentes de la sal compleja se combinan en solución acuosa, y la sal compleja resultante se recristaliza para separarla de los subproductos de la reacción.

Figura 1

