(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 647 308**

(51) Int. CI.:

C09K 9/00	(2006.01)	***G01N 21/71***	(2006.01)
C01G 49/08	(2006.01)		
C01G 15/00	(2006.01)		
C01G 19/02	(2006.01)		
C09K 11/02	(2006.01)		
C09K 11/62	(2006.01)		
C09K 11/77	(2006.01)		
C09K 11/68	(2006.01)		
G01N 33/02	(2006.01)		
G01N 33/15	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2014 PCT/EP2014/078388**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091745**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2014 E 14821604 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 3083877**

(54) Título: **Partícula de material compuesto termoluminescente y marcación que comprende la misma**

(30) Prioridad:

20.12.2013 WO PCT/EP2013/077823
20.12.2013 US 201361919037 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.12.2017

(73) Titular/es:

SICPA HOLDING SA (100.0%)
Av. de Florissant 41
1008 Prilly, CH

(72) Inventor/es:

MILOS-SCHOUWINK, MIA;
RAEMY, XAVIER CÉDRIC y
DORIER, JEAN-LUC

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Partícula de material compuesto termoluminescente y marcación que comprende la misma

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a una partícula de material compuesto que comprende al menos una porción o núcleo superparamagnético y al menos una porción termoluminiscente que comprende un material cerámico dopado, una marcación que comprende una pluralidad de partículas de material compuesto y al uso de la marcación para la identificación y/o autenticación de un artículo provisto con la marcación.

2. Discusión de la información de antecedentes

La falsificación ya no es un problema nacional o regional, sino un problema mundial que tiene un impacto no sólo en los fabricantes sino también en el consumidor. La falsificación es un problema importante con bienes como ropa y relojes, pero se vuelve aún más grave cuando afecta medicamentos y fármacos. Cada año miles de personas en todo el mundo mueren a causa de fármacos falsificados. La falsificación también tiene un impacto en los ingresos del gobierno, ya que afecta a la recaudación de impuestos, por ejemplo, los cigarrillos y el alcohol, debido a la existencia de un mercado negro donde es imposible rastrear y hacer seguimiento de productos falsificados (contrabandeados, desviados, etc.) sin sellos fiscales válidos.

Se han propuesto muchas soluciones para que la falsificación sea imposible o al menos muy difícil y/o costosa, por ejemplo soluciones RFID y el uso de tintas invisibles o código monodimensional o código bidimensional como identificador único para evitar o al menos limitar drásticamente la existencia de falsificación, desvío y/o falsificación. Partículas que comprenden componentes superparamagnéticos están divulgadas por ejemplo en GB2427157 A. A pesar de que estas soluciones son útiles, también los falsificadores ahora tienen acceso a muchas tecnologías avanzadas que les permiten reproducir o imitar el dispositivo de seguridad existente que a veces se presenta como identificador único.

A la vista de lo anterior, sigue siendo necesario mejorar la seguridad y evitar la falsificación, desvío o contrabando de bienes, artículos o empaques que contengan productos valiosos, lo que debe cumplirse. También es necesario asegurarse de que los consumidores dispongan de productos genuinos, pero muy a menudo también es importante en algunos países en desarrollo para salvar a la gente de la muerte causada por el uso de medicamentos falsos. Hay entonces una necesidad crucial que debe cumplirse para proporcionar identificadores únicos útiles para la autenticación, capaces de proporcionar información de rastreo y seguimiento o identificación, que permanezca robusta y proporcione propiedades a prueba de manipulación indebida.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona una partícula de material compuesto para uso en una marcación. La partícula comprende al menos una porción superparamagnética y al menos una porción termoluminiscente.

En un aspecto de la partícula, la porción termoluminiscente del mismo puede comprender (o consistir en) un material cerámico dopado.

En otro aspecto, la partícula de material compuesto puede comprender (a) un núcleo superparamagnético que está al menos parcialmente (y preferiblemente completamente de forma sustancial) rodeado por (b) un material termoluminiscente en la forma de una envoltura (preferiblemente sustancialmente continua) o de partículas termoluminiscentes agregadas que comprende (o consiste en) un material cerámico dopado con uno o más iones seleccionados entre iones de metales de transición e iones de metales de tierras raras. Sustancialmente según se usa de acuerdo con la invención, significa preferiblemente rodeado por más del 95% de la superficie del núcleo por el material termoluminiscente o la envoltura preferentemente continúa en más del 95% de la superficie.

En otro aspecto más, la porción o núcleo superparamagnético de la partícula de material compuesto puede comprender (o consistir en) Fe_3O_4 y/o el material cerámico puede comprender al menos un metal y al menos un elemento seleccionado entre O, N, S, y P. Por ejemplo, el material cerámico puede comprender al menos O y/o S.

En otro aspecto más de la partícula de material compuesto de la presente invención, el material cerámico puede comprender Ga_2O_3 y/o uno o más iones dopantes pueden comprender al menos un ión seleccionado entre los iones de metales de tierras raras, por ejemplo, uno o más de Eu^{2+}, Eu^{3+}, Dy^{3+}, Pr^{3+}, Sm^{3+}, Tb^{3+}, Ce^{3+}, Ce^{2+}, Dy^{3+}, Er^{3+} y Tm^{3+}.

En otro aspecto, el uno o más iones dopantes pueden comprender al menos dos iones de metales de tierras raras y/o al menos un ión de dopaje pueden seleccionarse entre un ión de metal de transición tal como Cr^{3+}, Mn^{2+} y Ti^{3+}.

En otro aspecto de la partícula de material compuesto, la dimensión más grande (por ejemplo, diámetro en el caso de una partícula esférica) de la porción o núcleo superparamagnético puede ser de 5 nm a 20 nm, por ejemplo, de 10 nm a 20 nm, más preferiblemente de 10 nm a 15 nm y/o el espesor del material termoluminiscente puede ser de 10 nm a

100 nm.

En otro aspecto, la partícula de material compuesto de la presente invención puede comprender además un material termoconductor que separa el núcleo superparamagnético o parte del mismo del material cerámico dopado. Por ejemplo, el material termoconductor puede estar dispuesto como una capa o conector entre la porción superparamagnética y la porción termoluminiscente de una partícula de material compuesto y/o puede comprender uno o más materiales que (1) son termoconductores, (2) no interfieren con la interacción entre un campo magnético externo y el material superparamagnético, (3) son ópticamente transparentes para la radiación en los rangos UV-Vis y NIR y preferiblemente, (4) pueden sintetizarse fácilmente mediante procesos tales como el proceso sol-gel, tal como, por ejemplo, SiO_2, TiO_2 y polimetilmetacrilato, en particular SiO_2. El material termoconductor (capa) puede tener, por ejemplo, un espesor de 5 nm a 600 nm, por ejemplo, de 10 nm a 600 nm, preferiblemente de 10 nm a 300 nm, más preferiblemente de 10 nm a 200 nm, incluso más preferiblemente de 10 nm a 100 nm.

La presente invención también proporciona una pluralidad de partículas de material compuesto como se ha expuesto anteriormente (incluyendo sus diversos aspectos). Por ejemplo, la pluralidad de partículas de material compuesto puede comprender al menos dos partículas de material compuesto que difieren con respecto a al menos uno de la porción o núcleo superparamagnético, el material cerámico dopado y, opcionalmente, el material termoconductor y/o pueden comprender al menos dos partículas de material compuesto que difieren con respecto al espesor de la envoltura termoluminiscente o la cantidad y/o concentración de partículas de agregado termoluminescentes y/o con respecto al espesor del (por ejemplo, capa de) material termoconductor y/o pueden presentar al menos dos distribuciones de tamaño de partícula.

La presente invención también proporciona una marcación que comprende una pluralidad de partículas de material compuesto como se ha expuesto anteriormente. Por ejemplo, la marcación puede estar en la forma de al menos una de una imagen, un dibujo, un logotipo, marcas, una nube de puntos, puntos distribuidos aleatoriamente, uno o más glifos y un patrón que representa un código seleccionado de uno o más de un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional apilado, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional y una matriz de datos.

La presente invención también proporciona un artículo que tiene sobre el mismo la marcación de la presente invención como se ha expuesto anteriormente. Por ejemplo, el artículo puede ser o puede comprender al menos una de una etiqueta, empaque, cartucho, recipiente o cápsula que contiene productos alimenticios, nutracéuticos, productos farmacéuticos o una bebida, un billete de banco, una tarjeta de crédito, un sello, un impuesto, un documento de seguridad, un pasaporte, una tarjeta de identidad, una licencia de conducir, una tarjeta de acceso, un billete de transporte, un billete de evento, un vale, una película de transferencia de tinta, una película reflectora, una lámina de aluminio y un producto comercial.

La presente invención también proporciona una tinta para proporcionar un artículo con una marcación. La tinta comprende una pluralidad de partículas de material compuesto de acuerdo con la presente invención como se ha expuesto anteriormente y un soporte para las partículas de material compuesto.

La presente invención también proporciona un método para proporcionar un artículo con una marcación. El método comprende el uso de la tinta de la presente invención como se ha expuesto anteriormente para proporcionar la marcación.

La presente invención también proporciona un método para identificar y/o autenticar un artículo que está provisto de una marcación según la presente invención como se ha expuesto anteriormente. El método comprende las siguientes etapas:

(i) irradiar la marcación con radiación (preferiblemente electromagnética) para hacer que las partículas de material compuesto vuelvan a emitir parte de la energía irradiada en la forma de radiación (a una longitud de onda que es característica para la porción termoluminiscente);

(ii) someter la marcación irradiada a un campo magnético oscilante de intensidad y frecuencia predeterminadas durante un periodo de tiempo predeterminado para hacer que el material superparamagnético se caliente; y

(iii) detectar la intensidad de la termoluminiscencia emitida por la marcación a una longitud de onda predeterminada durante el periodo de tiempo predeterminado de la etapa (ii) para obtener la variación de la intensidad de la termoluminiscencia en función del tiempo

(iv) opcionalmente después de la etapa (iii) que persigue la detección de la intensidad de la luminiscencia después de que se desconecta el campo magnético.

En un aspecto, el método puede comprender además:

comparar la variación de la intensidad de la termoluminiscencia obtenida en la etapa (iii) con la variación de la intensidad de la termoluminiscencia de las partículas de material compuesto utilizadas para realizar la marcación (es decir, una muestra de referencia) que se había determinado previamente en condiciones idénticas a las utilizadas en etapas (i) y (ii).

En otro aspecto del procedimiento, la radiación utilizada en la etapa (i) puede estar en el intervalo UV o visible y/o la longitud de onda de la radiación reemitida en la etapa (i) puede estar en el intervalo visible o en el infrarrojo cercano (NIR).

En aún otro aspecto, el método puede comprender además la determinación de la intensidad de la radiación reemitida en la etapa (i). Por ejemplo, la intensidad de la radiación reemitida en la etapa (i) se puede comparar con la intensidad de la radiación emitida por las partículas de material compuesto utilizadas en la marcación (es decir, una muestra de referencia) que se había determinado previamente en condiciones idénticas.

La presente invención también proporciona un aparato para llevar a cabo el método de la presente invención como se ha expuesto anteriormente. El aparato comprende (1) una fuente de radiación (por ejemplo, una lámpara UV o una lámpara que emite radiación en el intervalo de longitud de onda visible) para uso en la etapa (i), (2) un dispositivo que es capaz de generar un campo magnético oscilante para utilizar en la etapa (ii) y (3) un dispositivo que es capaz de detectar la intensidad de la termoluminiscencia para su uso en la etapa (iii).

En un aspecto del aparato, (1) y (3) se pueden combinar en una sola unidad. En este caso, el aparato puede comprender además (4) una fibra óptica que está conectada a la unidad única y es capaz de proporcionar la marcación con radiación actínica de (1) y de proporcionar (3) termoluminiscencia emitida por la marcación.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se describe adicionalmente en la descripción detallada que sigue, haciendo referencia a los dibujos en los que:

● La figura 1 muestra esquemáticamente diferentes estructuras posibles de una partícula de material compuesto núcleo-envoltura de acuerdo con la presente invención; y

● La figura 2 muestra esquemáticamente un aparato para uso en un método de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de la presente invención

Los detalles mostrados aquí son a modo de ejemplo y con fines de discusión ilustrativa de las realizaciones de la presente invención solamente y se presentan en la causa de proporcionar lo que se cree es la descripción más útil y fácilmente entendible de los principios y aspectos conceptuales de la presente invención. A este respecto, no se intenta mostrar detalles estructurales de la presente invención con más detalle de lo que es necesario para la comprensión fundamental de la presente invención, la descripción tomada con los dibujos haciendo evidente a los expertos en la técnica cómo las diversas formas de la presente invención puede realizarse en la práctica.

Tal como se usa en el presente documento, las formas singulares "un", "una" y "el/los" incluyen la referencia plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por ejemplo, la referencia a "un material superparamagnético" también significaría que las mezclas de dos o más materiales superparamagnéticos pueden estar presentes a menos que se excluyan específicamente.

Excepto cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc., utilizados en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, deben entenderse como modificándose en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretende obtener mediante la presente invención. Como mínimo, cada parámetro numérico debe interpretarse a la luz del número de dígitos significativos y convenciones ordinarias de redondeo.

Además, se considera que la descripción de rangos numéricos dentro de esta memoria descriptiva es una descripción de todos los valores y rangos numéricos dentro de ese intervalo. Por ejemplo, si un intervalo es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, se considera que incluye, por ejemplo, 1, 7, 34, 46.1, 23.7, 50 o cualquier otro valor o intervalo dentro del intervalo.

Las diversas realizaciones descritas aquí se pueden usar por separado y en diversas combinaciones a menos que se indique específicamente lo contrario.

La presente invención presenta el uso simultáneo de un material superparamagnético y un material termoluminiscente para fines de marcación, identificación y/o autenticación. El superparamagnetismo es una forma de magnetismo que aparece en pequeñas nanopartículas ferromagnéticas o ferrimagnéticas. En nanopartículas suficientemente

pequeñas, la magnetización puede girar aleatoriamente la dirección bajo la influencia de la temperatura. En ausencia de un campo magnético externo, la magnetización de las nanopartículas parece estar en el promedio de cero. En este estado, un campo magnético externo es capaz de magnetizar las nanopartículas, de forma similar a un paramagneto. Sin embargo, su susceptibilidad magnética es mucho mayor que la de los paramagnetos. El superparamagnetismo se produce en nanopartículas que son de dominio único, es decir, están compuestas de un único dominio magnético. Esto suele ser el caso cuando el diámetro de las nanopartículas está en el intervalo de 1 nm a 20 nm, dependiendo del material en el que consisten las nanopartículas. En esta condición, la magnetización de las nanopartículas puede considerarse como un único momento magnético gigante, la suma de todos los momentos magnéticos individuales llevados por los átomos de la nanopartícula. Cuando se aplica un campo magnético externo a un conjunto de nanopartículas superparamagnéticas, sus momentos magnéticos tienden a alinearse a lo largo del campo aplicado, dando lugar a una magnetización neta.

La termoluminiscencia es una forma de luminiscencia que es exhibida por ciertos materiales cristalinos, cuando la energía previamente absorbida de la radiación electromagnética u otra radiación ionizante es reemitida como luz al calentar el material. En un material termoluminiscente tal como una cerámica dopada con un metal de transición/ión de metal de tierras raras que ha sido irradiado con radiación actínica tal como radiación UV o radiación en el intervalo visible del espectro electromagnético, se crean estados electrónicos de salida. Estos estados están atrapados durante largos períodos de tiempo por imperfecciones (causadas por el dopante) en la red cristalina, cuyas imperfecciones interrumpen las interacciones intermoleculares o interatómicas normales en la red cristalina. Quantum-mecánicamente, estos estados son estados estacionarios que no tienen dependencia temporal formal; sin embargo, no son estables enérgicamente. El calentamiento del material permite que los estados atrapados interactúen con las vibraciones de la red, para decaer rápidamente en estados de energía más baja, causando la emisión de fotones (radiación) en el proceso. La intensidad de la radiación depende de la temperatura del material. Si el material se calienta a una velocidad de calentamiento constante, la intensidad de la radiación emitida aumentará primero con la temperatura y luego disminuirá de nuevo, dando lugar a una "curva de resplandor" al trazar la intensidad de la radiación emitida frente a la temperatura del material termoluminiscente. La forma y posición de la curva de resplandor o parte de la misma depende del material cerámico (huésped) (incluyendo defectos en el material tal como, por ejemplo, vacíos de oxígeno) y su dopante.

De acuerdo con la presente invención, el calentamiento del material cerámico dopado se realiza indirectamente proporcionando el calor a través de un material superparamagnético (por ejemplo, el núcleo de una partícula núcleo-envoltura) que se somete a un campo magnético oscilante (y de este modo se hace calentar) durante un periodo de tiempo predeterminado. La curva de incandescencia o parte de la misma que se obtiene trazando la intensidad de la radiación emitida por el material termoluminiscente en función del tiempo de aplicación del campo magnético oscilante (calentamiento) depende no sólo de los parámetros asociados con el material cerámico dopado sino también de la parámetros asociados con el material superparamagnético. Esto hace posible el uso de partículas que comprenden ambos materiales para hacer marcas que son casi imposibles de duplicar sin conocimiento de esta pluralidad de parámetros.

La partícula de material compuesto de la presente invención comprende al menos una porción superparamagnética (por ejemplo un núcleo) y al menos una porción termoluminiscente (por ejemplo, una envoltura o un agregado de partículas termoluminescentes que contribuyen de forma reproducible a la "curva de resplandor" del material termoluminiscente y se distribuyen aleatoriamente alrededor de la porción superparamagnética). La porción termoluminiscente comprende preferiblemente (o consiste en) uno o más (por ejemplo, dos o tres) materiales cerámicos dopados.

La partícula de material compuesto a menudo estará presente en la forma de una partícula núcleo-envoltura, comprendiendo el núcleo (o consistiendo en) un material superparamagnético y comprendiendo la envoltura (o consiste en) un material cerámico que ha sido dopado con al menos un ion metálico de transición y/o al menos un ion de metal de tierras raras. A este respecto, debe tenerse en cuenta que el término "metal de tierras raras", tal como se utiliza aquí y en las reivindicaciones adjuntas, pretende incluir Y, Sc, La y los lantánidos (Ce a Lu). A este respecto, debe apreciarse que una partícula de material compuesto de acuerdo con la presente invención tal como una partícula de material compuesto núcleo-envoltura no tiene que ser (sustancialmente) esférica. Por ejemplo, la partícula de material compuesto puede tener una forma de varilla o cualquier otra forma no esférica, siempre que comprenda una porción superparamagnética (por ejemplo, núcleo) y una porción termoluminiscente (por ejemplo, una envoltura o un agregado de partículas aleatoriamente distribuido alrededor de la porción superparamagnética).

La porción o núcleo superparamagnético de la partícula de material compuesto comprende (o consta de) un material superparamagnético (o combinaciones de dos o más materiales superparamagnéticos). Ejemplos de los mismos incluyen óxido de hierro tal como Fe_3O_4 (también conocido como magnetita u óxido férrico), Fe metálico, Co metálico, Ni metálico, aleaciones metálicas (por ejemplo FeCo, FeNi, FePt, SmCo). Se prefieren nanopartículas superparamagnéticas basadas en óxido de hierro. Se conocen comúnmente como partículas de óxido de hierro superparamagnético (SPIO) y los métodos para la fabricación de nanopartículas de SPIO son conocidos por los expertos en la técnica (por ejemplo, véase Lodhia et al., Development and use of iron oxide nanoparticles (Part I): Synthesis of iron oxide nanoparticles for MRI. Biomedical Imaging and Intervention Journal, 6(2):e12, 2010).

El material cerámico incluirá a menudo, además de uno o más metales (incluyendo el grupo principal, los metales de

transición y/o tierras raras) y, opcionalmente, B y/o Si, uno o más elementos seleccionados de O, N, S, P, en particular O, opcionalmente en combinación con uno o más de S y P. Un ejemplo preferido y no limitativo de un material cerámico para uso en la presente invención es Ga_2O_3. Otros ejemplos no limitativos de materiales cerámicos que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen $Ba_2MgSi_2O_7$, $Ba_2Si_3O_8$, Ba_2SiO, $Ba_2ZnSi_2O_7$, $Ba_5Si_8O_{21}$, $BaSi_2O_5$, $BaSiO_3$, $CaGd_2Si_2O_7$, Li_2CaSiO_4, $MgSr_2Si_2O_7$, $NaLaSiO_4$, Y_2SiO_5, $BaAl_{10}MgO_{17}$, $BaAl_{12}O_{19}$, $BaHfO_3$, $CaHf_3$, $CaAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$, $BaAl_2O_4$, $GdSc_2Al_3O_{12}$, $Gd_3Y_3Al_{10}O_{24}$, La_2O_3, $LaAlO_3$, $SrHfO_3$, $YAlO_3$, $Ba_2B_5O_9Cl$, $Ba_2Ca(BO_3)_2$, $Ba_3Gd(BO)_3$, $Ca_4YO(BO_3)_3$, $CaLaB_7O_{13}$, $CaYBO_4$, GdB_3O_6, $GdBO_3$, LaB_3O_6, $LaBO_3$, $LaMgB_5O_{10}$, $Li_6Gd(BO_3)_3$, $Li_6Y(BO_3)_3$, $LuBO_3$, $ScBO_3$, $YAl_3B_4O_{12}$, YBO_3, $AgGd(PO_3)_4$, $Ba_2P_2O_7$, $Ba_3(PO_4)_2$, $Ba_3B(PO_4)_3$, $Ba_3P_4O_{13}$, $Ba_5(PO_4)_3F$, $BaKPO_4$, BaP_2O_6, $Ca_5(PO_4)_3F$, $CaBPO_5$, CeP_5O_{14}, $CsGd(PO_3)_4$, $CsLuP_2O_7$, $CsYP_2O_7$, $K_3Lu(PO_4)_2$, $KGd(PO_3)_4$, LuP_2O_7, KYP_2O_7, $LiCaPO_4$, $LiGd(PO_3)_4$, $LuPO_4$, $NaBaPO_4$, $NaGd(PO_3)_4$, $NaLuP_2O_7$, $RbLuP_2O_7$, $RbYP_2O_7$, $Sr_5(PO_4)_3F$, Gd_2O_2S, Gd_2S_3, Lu_2S_3, La_2O_2S, $CaSnO_3$, $ZnGa_2O_4$, $MgGa_2O_4$, $CaTiO_3$, $ZnTa_2O_6$.

Los iones dopantes se seleccionan preferiblemente de uno o más de Eu^{2+}, Eu^{3+}, Dy^{3+}, Pr^{3+} Sm^{3+}, Tb^{3+}, Ce^{3+}, Ce^{2+}, Er^{3+} y Tm^{3+} y/o uno o más de Cr^{3+}, Mn^{2+} y Ti^{3+}. Naturalmente, cualquier otro ión de metal de tierras raras (por ejemplo, ión de lantánido) y cualquier otro ion de metal de transición se pueden utilizar también para los propósitos de la presente invención siempre y cuando sea capaz de proporcionar termoluminiscencia en combinación con el material (huésped) cerámico seleccionado. Un ejemplo específico no limitativo de un material cerámico dopado que es adecuado para su uso como la porción termoluminiscente de la partícula de material compuesto de la presente invención es Ga_2O_3: Cr^{3+}.

La dimensión (media) más grande (por ejemplo, diámetro) de la porción o núcleo superparamagnético de la partícula de material compuesto de la presente invención será normalmente de al menos 5 nm, por ejemplo, al menos 10 nm, y normalmente no será mayor que 50 nm, por ejemplo, no superior a 30 nm, no superior a 20 nm, o no superior a 15 nm.

El espesor (promedio) del material termoluminiscente, por ejemplo si está presente en la forma de una envoltura, no será normalmente inferior a 5 nm, por ejemplo, no inferior a 10 nm, y normalmente no será superior a 200 nm, por ejemplo, no superior a 100 nm, no superior a 75 nm, no superior a 50 nm, no superior a 40 nm, o no superior a 25 nm.

En una realización preferida de la partícula de material compuesto de la presente invención, la partícula comprende adicionalmente un material termoconductor que separa la porción o núcleo superparamagnético de la porción termoluminiscente (por ejemplo, una envoltura termoluminiscente). Por ejemplo, el material termoconductor puede estar presente en la forma de una capa entre el núcleo y la envoltura de una partícula núcleo-envoltura o un conector entre el núcleo superparamagnético y un agregado de partículas termoluminescentes. Alternativamente, también puede estar presente, por ejemplo, como una matriz en la que se incrustan varios núcleos superparamagnéticos (por ejemplo dos, tres, cuatro o más) y que está rodeado, al menos parcialmente, por el material termoluminiscente.

El material termoconductor puede ser inorgánico u orgánico y se selecciona ventajosamente de materiales que (1) son termoconductores, (2) no interfieren con la interacción entre un campo magnético externo y el material superparamagnético, (3) son ópticamente transparentes para radiación en la gama UV-Vis y NIR (para no interferir con la excitación del material termoluminiscente o la emisión de radiación por el material termoluminiscente) y preferiblemente, (4) se pueden sintetizar fácilmente mediante procedimientos tales como el proceso sol-gel. Ejemplos de materiales correspondientes incluyen óxidos inorgánicos tales como, por ejemplo, SiO_2 y TiO_2 y polímeros orgánicos tales como, por ejemplo, metacrilato de polimetilo. Un material termoconductor preferido para uso en la presente invención es SiO_2. Por ejemplo, en el caso de un recubrimiento de sílice alrededor de las partículas superparamagnéticas, se puede añadir tetraetoxisilano a una suspensión de las partículas, seguido de hidrólisis, que da como resultado una suspensión de partículas superparamagnéticas recubiertas de sílice. Otras fuentes adecuadas de sílice incluyen silicato de sodio, silicato de potasio, silicato de litio, silicato de aluminio, silicato de zirconio, silicato de calcio y ácido silícico.

El espesor (promedio) del material termoconductor, por ejemplo si está presente en la forma de una capa entre una porción superparamagnética y una porción termoluminiscente, a menudo no será inferior a 5 nm, por ejemplo, no inferior a 10 nm, o no inferior a 20 nm y frecuentemente (aunque no necesariamente) no superior a 600 nm, por ejemplo, no superior a 500 nm, no superior a 200 nm, o no superior a 100 nm.

La presencia del material termoconductor en la partícula de material compuesto de la presente invención hace posible influir en la “curva de resplandor” (es decir, la curva obtenida trazando la intensidad de radiación emitida por el material termoluminiscente frente al tiempo de someter el material superparamagnético a un campo magnético oscilante) no sólo por variables asociadas con el material superparamagnético (por ejemplo, composición del material y tamaño y número de núcleos superparamagnéticos) y asociado con el material termoluminiscente (por ejemplo, composición de material cerámico, naturaleza y concentración de ion(s) dopante(s)), pero también por variables asociadas con el material termoconductor (por ejemplo, la composición del material termoconductor, el espesor de la capa). En particular, dado que la capa termoconductora separa el material superparamagnético (es decir, la fuente de calentamiento) del material termoluminiscente (el material que se va a calentar), tanto la conductividad térmica como el espesor del material termoconductor afectarán la velocidad a la que el material termoconductor es calentado una vez que se ha iniciado la aplicación del campo magnético oscilante y, por lo tanto, el comienzo de la radiación y la pendiente del aumento (y disminución) de la intensidad de la radiación emitida por el material termoluminiscente.

La figura 1 muestra esquemáticamente varias estructuras posibles de una partícula núcleo-envoltura (esférica) de acuerdo con la presente invención. En la Fig. 1, el círculo más interno representa el núcleo superparamagnético y el círculo más exterior representa el material termoluminiscente. El círculo blanco, si está presente, representa el material termoconductor.

Como es evidente a partir de lo anterior, la curva de resplandor y otras características de una partícula de material compuesto de acuerdo con la presente invención pueden estar influenciadas por una serie de variables relacionadas con la porción superparamagnética, la porción termoluminescente y, opcionalmente, también con la parte termoconductora de la misma, proporcionando un número virtualmente ilimitado de diferentes partículas que se distinguen en base a sus propiedades y en particular, su curva de resplandor tras la aplicación de un campo magnético oscilante de resistencia y frecuencia predeterminadas.

Además, si hay una pluralidad de partículas de material compuesto según la presente invención (como es el caso de una marcación), existen incluso posibilidades adicionales de influir, por ejemplo, en la curva de resplandor del material termoluminiscente, aumentando así el número de posibles variaciones aún más. Por ejemplo, la pluralidad de partículas puede comprender dos o más clases de partículas de material compuesto que difieren entre sí con respecto a al menos uno del material superparamagnético, el material cerámico dopado y, opcionalmente, el material termoconductor utilizado para su producción. Alternativamente o adicionalmente a esto, la pluralidad de partículas puede haber sido hecha de exactamente los mismos materiales, pero dos o más grupos de partículas pueden diferir con respecto a al menos uno del tamaño (promedio) del material superparamagnético, el (promedio) del material termofluorescente (por ejemplo, cerámica dopada) y, opcionalmente, el espesor (promedio) del material termoconductor (por ejemplo, capa). Incluso adicionalmente, estas partículas pueden estar presentes en diferentes distribuciones de tamaño de partícula. A este respecto, debe apreciarse que debido a limitaciones sintéticas, no es posible producir partículas que tengan exactamente las mismas dimensiones de, por ejemplo, porción superparamagnética, la porción termoluminiscente y, opcionalmente, la porción termoconductora. De acuerdo con esto, una pluralidad de partículas de material compuesto de la presente invención comprenderá inevitablemente partículas cuyas dimensiones respectivas se dispersarán en cierta medida alrededor de los valores medios de cada parámetro (proporcionando así una curva de brillo como un promedio de la pluralidad de partículas). Sólo a modo de ejemplo, en una muestra dada de partículas el tamaño (diámetro) del núcleo puede variar hasta un 20%, preferiblemente no más del 10% (por ejemplo, 10 nm +/-1 nm), el espesor de la capa luminiscente o el agregado de partículas termoluminescentes puede variar en hasta 35%, preferiblemente no más de 25% (por ejemplo, 20 nm +/-5 nm), y el espesor de una capa de material termoconductor, si está presente, puede variar hasta 20%, preferiblemente no más de 10% (por ejemplo, 50 nm +/-5 nm).

Una marcación que comprende una pluralidad de partículas de material compuesto de la presente invención puede estar presente en muchas formas diferentes. A modo de ejemplo no limitativo, la marcación puede estar en la forma de al menos una de una imagen, un dibujo, un logotipo, indicios, una nube de puntos, puntos distribuidos aleatoriamente, uno o más glifos y un patrón que representa un código seleccionado de uno o más de un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional apilado, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional y una matriz de datos.

Un artículo que puede proporcionarse con una marcación de la presente invención puede estar presente también en muchas formas diferentes. Por ejemplo, el artículo puede ser o puede comprender al menos una de una etiqueta, empaque, cartucho, recipiente o cápsula que contiene productos alimenticios, nutracéuticos, productos farmacéuticos o una bebida, un billete de banco, una tarjeta de crédito, un sello, un impuesto un documento de seguridad, un pasaporte, una tarjeta de identidad, una licencia de conducir, una tarjeta de acceso, un billete de transporte, un billete de evento, un vale, una película de transferencia de tinta, una película reflectora, una lámina de aluminio y un producto comercial .

Una tinta que puede usarse para realizar una marcación de la presente invención puede ser cualquier tinta que sea adecuada para hacer una marcación en un artículo y comprende una pluralidad de partículas de material compuesto como se ha expuesto anteriormente y permite la detección de termoluminiscencia. La tinta puede comprender también componentes adicionales que se pueden utilizar para fines de identificación/autentificación, siempre y cuando estos componentes no interfieran con la detección de radiación y en particular, la termoluminiscencia emitida por las partículas de material compuesto.

El método de fabricar (proporcionar un artículo con) la marcación de la presente invención no está limitado, siempre que pueda acomodar una tinta que contenga las partículas de material compuesto de la presente invención.

La marcación de la presente invención puede estar formada, por ejemplo, por impresión digital. Sin embargo, la marcación también puede estar formada por un método de impresión convencional o cualquier otro método que permita la producción de una marcación. Un método ejemplar para producir la marcación es la impresión por chorro de tinta (por ejemplo, impresión continua por chorro de tinta, impresión por chorro de tinta bajo demanda o impresión por chorro de válvula). Las impresoras industriales de chorro de tinta, comúnmente utilizadas para las aplicaciones de numeración, codificación y marcado en líneas de acondicionamiento y prensas de impresión, son particularmente

adecuadas para este propósito. Las impresoras de chorro de tinta preferidas incluyen impresoras de chorro de tinta continuas de una sola boquilla (también llamadas impresoras ráster o de múltiples niveles) e impresoras de chorro de tinta bajo demanda, en particular impresoras de chorro de válvula. También pueden usarse otras técnicas convencionales tales como *offset*, rotograbado, serigrafía, tipografía, flexografía, *intaglio*, etc. y son conocidas por los expertos en la técnica.

Un método para identificar y/o autenticar un artículo que se ha proporcionado con una marcación según la presente invención puede comprender las siguientes etapas:

(i) irradiar la marcación con radiación (preferiblemente electromagnética) (por ejemplo, radiación en el intervalo UV o visible del espectro electromagnético) para hacer que las partículas de material compuesto emitan radiación a una longitud de onda que es característica de la porción termoluminiscente;

(ii) someter la marcación irradiada a un campo magnético oscilante de intensidad predeterminada (por ejemplo, en el intervalo de 1 G a 500 G o incluso más bajo, dependiendo del material específico utilizado para el núcleo superparamagnético y su tamaño) y frecuencia predeterminada (por ejemplo, en el intervalo de 1 kHz a 500 kHz o incluso más bajo, dependiendo del material específico y del tamaño del núcleo superparamagnético) durante un período de tiempo predeterminado (por ejemplo, en el intervalo de 1 s a 30 s) para hacer que el material superparamagnético se caliente; y

(iii) detectar la intensidad de la termoluminiscencia emitida por la marcación a una longitud de onda predeterminada durante el periodo de tiempo predeterminado de la etapa (ii) para obtener la variación de la intensidad de la termoluminiscencia como una función del tiempo ("curva de resplandor")

(iv) opcionalmente después de la etapa (iii) que persigue la detección de la intensidad de la luminiscencia después de que se desconecta el campo magnético.

Con el fin de alcanzar la intensidad de campo magnético mencionada anteriormente sobre una superficie donde se ha aplicado la marcación (sin poder acceder a ambos lados de la superficie), se requiere que tenga una configuración especial del magneto. Esto representa una dificultad que puede resolverse utilizando un magneto toroidal con un espacio de aire muy pequeño para permitir que el campo magnético de flexura penetre en la marcación en la superficie y alcance la intensidad de campo magnético necesaria. En esta configuración preferida, el pequeño tamaño del espacio de aire representa una complicación para la irradiación y también para la recogida de la termoluminiscencia irradiada. Esto requeriría el uso de un esquema óptico complejo, con microlentes y espejos para irradiar eficientemente a través del pequeño espacio de aire y también para recoger suficiente señal de termoluminiscencia.

La longitud de onda predeterminada a la que se detecta la termoluminiscencia (y opcionalmente también la radiación emitida en la etapa (i)) depende del o de los iones dopantes y del material cerámico (huésped). Por ejemplo, si el material es $Ga_2O_3:Cr^{3+}$, la termoluminiscencia se detectará normalmente a 720+/-10 nm, mientras que cuando el material es $CaSnO_3:Tb^{3+}$, la termoluminiscencia se detectará usualmente a 550+/-10 nm.

En una realización preferida, el método de la presente invención puede comprender además una comparación de la variación de la intensidad de la termoluminiscencia obtenida en la etapa (iii) con la variación de la intensidad de la termoluminiscencia de las partículas de material compuesto utilizadas para realizar la marcación, (por ejemplo, una muestra de referencia) previamente determinada en condiciones idénticas a las utilizadas en las etapas (i) y (ii). Si las variaciones son idénticas, esta es una indicación muy fuerte, si no una prueba concluyente, de que la marcación es la marcación original (es decir, no se ha duplicado).

En otra realización preferida, el método puede comprender además la determinación de la intensidad de la radiación emitida en la etapa (i) a la longitud de onda predeterminada. Por ejemplo, la intensidad de la radiación en la etapa (i) se puede comparar con la intensidad de la radiación emitida por las partículas de material compuesto utilizadas en el marcaje (muestra de referencia) que se había determinado previamente en una muestra de referencia en condiciones idénticas, preferiblemente en la forma de la relación de la intensidad de la radiación emitida en la etapa (i) y la intensidad de la radiación emitida después de un punto fijo después del comienzo de la aplicación del campo magnético oscilante. Si las relaciones son idénticas, esto es una prueba más de que la marcación es la marcación original.

Un aparato para llevar a cabo el método de la presente invención puede comprender una fuente de radiación para su uso en la etapa (i) tal como, por ejemplo una lámpara que emite radiación UV y/o visible, un dispositivo para generar un campo magnético oscilante para su uso en la etapa (ii) y un dispositivo para detectar la intensidad de la termoluminiscencia para su uso en la etapa (iii) (y opcionalmente también la intensidad de la radiación reemitida en la etapa (i)).

En una realización preferida del aparato, la fuente de radiación y el dispositivo para detectar la intensidad de radiación emitida por la marcación se combinan en una sola unidad. Esto hace posible utilizar un solo dispositivo tal como una única fibra óptica que está conectada a la unidad y es capaz de proporcionar la marcación con radiación de la fuente de radiación y de proporcionar al dispositivo de detección la termoluminiscencia emitida por la marcación (partículas de material compuesto de la presente invención). El uso de una fibra óptica permite resolver el problema de la accesibilidad limitada del área de medición óptica situada dentro del espacio de aire muy pequeño necesario para

producir la intensidad de campo magnético requerida sobre la superficie de marcación como se ha explicado anteriormente.

La figura 2 muestra esquemáticamente un aparato para llevar a cabo el método de la presente invención. En la figura 2, el número de referencia 1 representa la marcación que comprende las partículas de material compuesto de la presente invención, 2 representa un magneto con el pequeño espacio de aire situado sobre la marcación que se va a autenticar, 3 representa un generador de corriente alterna, 4 representa una irradiación combinada y para la radiación emitida por la marcación y 5 representa una fibra óptica (única) que transmite radiación hacia y desde la unidad 4 y permite acceder a la zona de medición a través del pequeño espacio de aire.

Se observa que los ejemplos anteriores se han proporcionado meramente con el propósito de explicación y no se debe interpretar en modo alguno como limitantes de la presente invención. Aunque se ha descrito la presente invención con referencia a realizaciones ejemplares, se entiende que las palabras que se han usado en la presente invención son palabras de descripción e ilustración, en lugar de palabras de limitación. Pueden hacerse cambios, dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, tal como se enuncian en la presente y en su forma enmendada, sin apartarse del alcance y el espíritu de la presente invención en sus aspectos. Aunque la presente invención se ha descrito aquí con referencia a medios, materiales y realizaciones particulares, la presente invención no pretende limitarse a los detalles descritos en la presente memoria; más bien, la presente invención se extiende a todas las estructuras, métodos y usos funcionalmente equivalentes, tales como los que están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

La síntesis de la partícula de material compuesto sigue el enfoque de abajo hacia arriba, mientras que los bloques de construcción (nanopartículas de óxido de hierro superparamagnético y porción termoluminiscente) se sintetizan por separado y se integran juntos mediante síntesis de sol-gel.

Las nanopartículas de óxido de hierro superparamagnético con diámetros controlados se pueden obtener mediante procedimientos bien establecidos como se describe en:

● Journal of Nanomaterials, 2013, Article ID 752973, Hiroaki Mamiya, Recent Advances in Understanding Magnetic Nanoparticles in AC Magnetic Fields and Optimal Design for Targeted Hyperthermia

● International Journal of Molecular Sciences, 2013, 14, 15910-15930, Reju Thomas and al., Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Multimodal Imaging and Therapy of Cancer

● These n°5694 (2013) EPFL, Usawadee Sakulkhu, Preparation of coated nanoparticles and investigation of their behavior in biological environment.

● Journal of Colloid and Interface Science 278, 353-360 (2004), Chastellain, M., Petri, A. & Hofmann, H. Particle size investigations of a multistep synthesis of PVA coated superparamagnetic nanoparticles.

● Biomaterials 26, 2685-2694 (2005), Petri-Fink, A., Chastellain, M., Juillerat-Jeanneret, L., Ferrari, A. & Hofmann, H. Development of functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles for interaction with human cancer cells.

● Las nanopartículas superparamagnéticas de óxido de hierro también pueden adquirirse en Sigma Aldrich.

El núcleo superparamagnético revestido con una capa de sílice se obtiene a través de la síntesis sol-gel bien conocida, como se describe en:

● Advanced Materials, 2013, 25, 142-149, Wei Li and Dongyuan Zhao, Extension of the Stöber Method to Construct Mesoporous Si02 and Ti02 Shells for Uniform Multifunctional Core-Shell Structures

Además, se controlan parámetros tales como la concentración de precursores, la concentración de catalizador, el disolvente, la temperatura, el pH, la agitación y la duración de la reacción, con el fin de producir partículas nanomecánicas distribuidas homogéneamente. El precursor de sílice es ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y el catalizador es una base tal como amoníaco (NH_4OH). Por ejemplo, se mezclan 10 mg de Fe/ml de SPION en citrato sódico al 5% p/v con 15 ml de agua desionizada durante 2 minutos. A continuación, se añaden 20 µl de TEOS diluido en 80 ml de etanol a la solución de Fe previamente preparada y se agita durante 5 minutos. Después de esto, se añaden 8 ml de amoníaco (25% en agua) al medio del matraz y la mezcla total se agita durante 1 hora a temperatura ambiente. Finalmente, las partículas se centrifugan y se lavan dos veces con agua desionizada. Con el fin de tener un núcleo superparamagnético enriquecido, la concentración relativa de SPION frente a TEOS se incrementa. Con el fin de tener partículas con espesores diferentes de las capas de sílice, se realiza una adición en dos etapas de TEOS donde en la segunda adición, se varían las concentraciones de TEOS. Más detalles sobre la síntesis se pueden encontrar en el siguiente documento:

● Tesis n°5694 (2013) EPFL, Usawadee Sakulkhu, Preparation of coated nanoparticles and investigation of their behavior in biological environment.

La interacción electrostática y otras interacciones débiles permiten la adsorción de otras nanopartículas en la superficie de los SPION recubiertos con sílice. En este caso, las partículas termoluminescentes, previamente sintetizadas, se agregan en las cáscaras de núcleo-sílice multi-SPION. Es posible aumentar la interacción electrostática entre la

partícula de sílice SPION y la partícula termoluminiscente funcionalizando la superficie de sílice SPION con (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES), dando lugar a una superficie SPION-sílice de carga positiva y recubriendo con una fina capa de sílice de la partícula termoluminiscente de tamaño nano previamente sintetizada. El último proporciona una superficie cargada negativamente de la porción termoluminiscente debido a los grupos OH de silanoles superficiales, y por lo tanto favorece la agregación de la porción termoluminiscente sobre la parte de sílice SPION. Las partículas de núcleo-envoltura totales se recubren con una fina capa de sílice. Esta capa permite una funcionalización adicional de la superficie para aplicaciones deseadas y mantiene la transferencia de calor dentro de la partícula total compuesta.

Con el fin de agregar/adsorber las partículas termoluminescentes sobre el mutli-SPION revestido con sílice, el tamaño de partícula no debe exceder de 50 nm, preferiblemente de 20-30 nm. Varios enfoques sintéticos conducen a polvos de tamaño nanométrico tales como precipitación seguida por cristalización hidrotérmica y precipitación hidrotérmica. Estos acercamientos son preferibles comparados a las reacciones de estado sólido debido a sus condiciones suaves y respetuosas con el medio ambiente.

Ejemplos para la síntesis de tales partículas se pueden encontrar en la siguiente bibliografía:

- Chemical Engineering Journal, 239, (2014), 360-363, K. Sue et al., Ultrafast hydrothermal synthesis of Pr-doped Ca0.6Sr0.4TiO3 red phosphor nanoparticles using corrosion resistant microfluidic devices with Ti-lined structure under high-temperature and high-pressure conditions.

- Journal of Alloys and Compunds 415, (2006), 220-224, C. Chang, Z. Yuan and D. Mao, Eu2+ activated long persistent strontium aluminate nano scaled phosphor prepared by precipitation method.

REIVINDICACIONES

1. Una partícula de material compuesto para uso en una marcación, en la que la partícula de material compuesto comprende al menos una porción superparamagnética y al menos una porción termoluminiscente.

2. La partícula de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la porción termoluminiscente comprende un material cerámico dopado.

3. La partícula de material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en la que la partícula de material compuesto comprende (a) un núcleo superparamagnético que está al menos parcialmente rodeado por (b) un material termoluminiscente que comprende un material cerámico dopado con uno o más iones seleccionados a partir de iones de metales de transición y iones de metales de tierras raras, y donde preferiblemente (i) la dimensión más grande del núcleo superparamagnético (a) es de 5 nm a 20 nm, más preferiblemente de 10 a 20 nm, aún más preferiblemente de 10 a 15 nm y/o donde preferiblemente (ii) el espesor del material termoluminiscente circundante (b) es de 10 nm a 100 nm.

4. La partícula de material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el material termoluminiscente está presente en la forma de una envoltura o de un agregado de partículas termoluminiscentes.

5. La partícula de material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la porción o núcleo superparamagnético comprende Fe_3O_4.

6. La partícula de material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en la que el material cerámico comprende al menos un elemento seleccionado de O, N, S, P y en el que el material cerámico comprende preferiblemente al menos O y/o S, y más preferiblemente comprende Ga_2O_3.

7. La partícula de material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en la que el material cerámico dopado comprende uno o más iones dopantes que comprenden (i) al menos un ion seleccionado de Eu^{2+}, Eu^{3+}, Dy^{3+}, Pr^{3+}, Sm^{3+}, Tb^{3+}, Ce^{3+}, Ce^{2+}, Er^{3+}, Tm^{3+} o (ii) al menos un ion seleccionado entre Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ti^{3+}.

8. La partícula de material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en la que el material cerámico dopado comprende uno o más iones dopantes que comprenden al menos dos iones de metales de tierras raras.

9. La partícula de material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la partícula comprende además un material termoconductor que separa la porción superparamagnética de la porción termoluminiscente, en la que el material termoconductor preferiblemente comprende uno o más de SiO_2, TiO_2, metacrilato de polimetilo, y más preferiblemente comprende SiO_2.

10. La partícula de material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, en la que el material termoconductor está dispuesto como una capa o conector entre el material superparamagnético y el material termoluminiscente de la partícula de material compuesto, en el que la capa o conector termoconductor tiene preferiblemente un espesor de 10 nm a 600 nm, más preferiblemente de 10 nm a 300 nm, aún más preferiblemente de 10 a 200 nm, aún más preferiblemente de 10 a 100 nm.

11. Una pluralidad de partículas de material compuesto seleccionadas de entre (i), (ii) y (iii):

(i) una pluralidad de partículas de material compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la pluralidad de partículas de material compuesto comprende al menos dos partículas de material compuesto que difieren con respecto a al menos uno de la porción o núcleo superparamagnético, la porción termoluminiscente y, opcionalmente, la parte termoconductora;

(ii) una pluralidad de partículas de material compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, en donde la pluralidad de partículas de material compuesto comprende al menos dos partículas de material compuesto que difieren con respecto al grosor de al menos una de la porción termoluminiscente y la porción termoconductora; y

(iii) una pluralidad de partículas de material compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la pluralidad de partículas de material compuesto presenta al menos dos distribuciones de tamaños de partícula diferentes.

12. Una marcación que comprende una pluralidad de partículas de material compuesto como se define en la reivindicación 11.

13. La marcación de acuerdo con la reivindicación 12, en el que al menos una parte de la marcación está en la forma de al menos una de una imagen, un dibujo, un logotipo, marcas, una nube de puntos, puntos distribuidos aleatoriamente, uno o más glifos y un patrón que representa un código seleccionado de uno o más de un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional apilado, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional, una matriz de datos.

14. Un artículo que tiene sobre el mismo la marcación de acuerdo con la reivindicación 12 o 13.

15. El artículo de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el artículo es o comprende al menos uno de una etiqueta, empaque, un cartucho, un recipiente o una cápsula que contiene productos alimenticios, nutracéuticos, productos farmacéuticos o una bebida, un billete de banco, una tarjeta de crédito, un sello, una etiqueta fiscal, un documento de seguridad, un pasaporte, una tarjeta de identidad, una licencia de conducir, una tarjeta de acceso, un billete de transporte, un billete de evento, un vale, una película de transferencia de tinta, una película reflectante, una lámina de aluminio, y un bien comercial.

16. Una tinta para hacer una marcación, en la que la tinta comprende una pluralidad de partículas de material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y un soporte para las partículas de material compuesto.

17. Un método para proporcionar un artículo con una marcación, en el que el método comprende usar la tinta de acuerdo con la reivindicación 16 para proporcionar la marcación.

18. Un método de al menos uno de identificar y autenticar un artículo provisto de una marcación de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en el que el método comprende las siguientes etapas:

(i) irradiar la marcación con radiación para hacer que las partículas de material compuesto emitan radiación, en donde la radiación usada en la etapa (i) está preferiblemente en el rango UV o visible;

(ii) someter la marcación irradiada de la etapa (i) a un campo magnético oscilante de intensidad y frecuencia predeterminadas durante un periodo de tiempo predeterminado para hacer que el material superparamagnético se caliente; y

(iii) detectar la intensidad de la termoluminiscencia emitida por la marcación a una longitud de onda predeterminada durante el periodo de tiempo aplicado en la etapa (ii) para obtener la variación de la intensidad de la termoluminiscencia como una función del tiempo

(iv) opcionalmente después de la etapa (iii) proseguir la detección de la intensidad de la luminiscencia después de que el campo magnético se desconecta,

y en el que el procedimiento opcionalmente comprende además la etapa de comparar la variación de la intensidad de termoluminiscencia obtenida en (iii) con la variación de la intensidad de la termoluminiscencia de una muestra de referencia que se había determinado previamente en condiciones idénticas a las utilizadas en las etapas (i) y (ii).

19. El método de acuerdo con la reivindicación 18, en el que el método comprende además determinar la intensidad de la radiación reemitida en la etapa (i), y en el que el método opcionalmente comprende además la etapa de comparar la intensidad de la radiación reemitida en la etapa (i) a la intensidad de la radiación reemitida por la muestra de referencia que previamente se había determinado en condiciones idénticas.

20. Un aparato para llevar a cabo el método de acuerdo con la reivindicación 18 o 19, en el que el aparato comprende (1) una fuente de radiación para uso en la etapa (i), (2) un dispositivo capaz de generar un campo magnético oscilante para uso en la etapa (ii) y (3) un dispositivo capaz de detectar la intensidad de la termoluminiscencia para su uso en la etapa (iii).

21. El aparato de acuerdo con la reivindicación 20, en el que la fuente de radiación (1) y el dispositivo (3) se combinan en una sola unidad, y en el que el aparato opcionalmente comprende además (4) una fibra óptica que está conectada a la unidad única y es capaz de proporcionar la marcación con radiación emitida por la fuente (1) de radiación y de proporcionar al dispositivo (3) con termoluminiscencia emitida por la marcación.

22. Un procedimiento para marcación de objetos, sustratos y/o soportes por impresión de chorro de tinta a través de la técnica de chorro desviado continuo, pulverizando una tinta como se define en la reivindicación 16 sobre estos objetos.

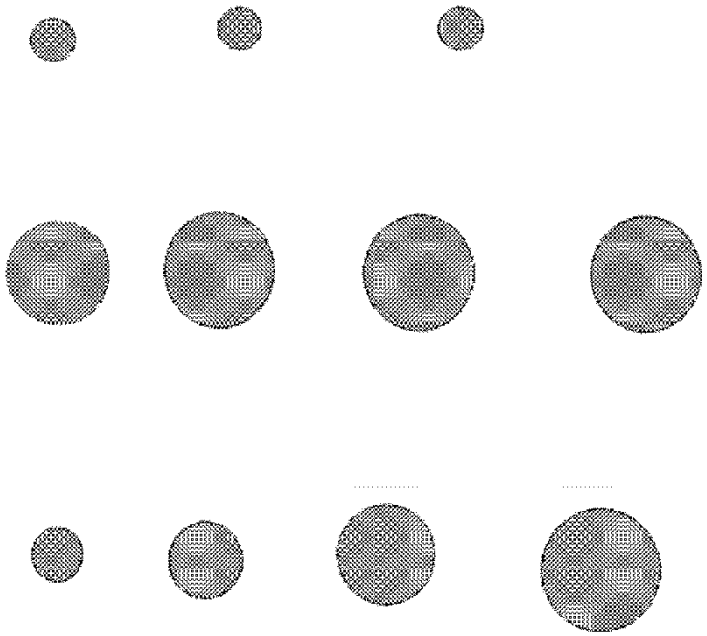

Fig. 1

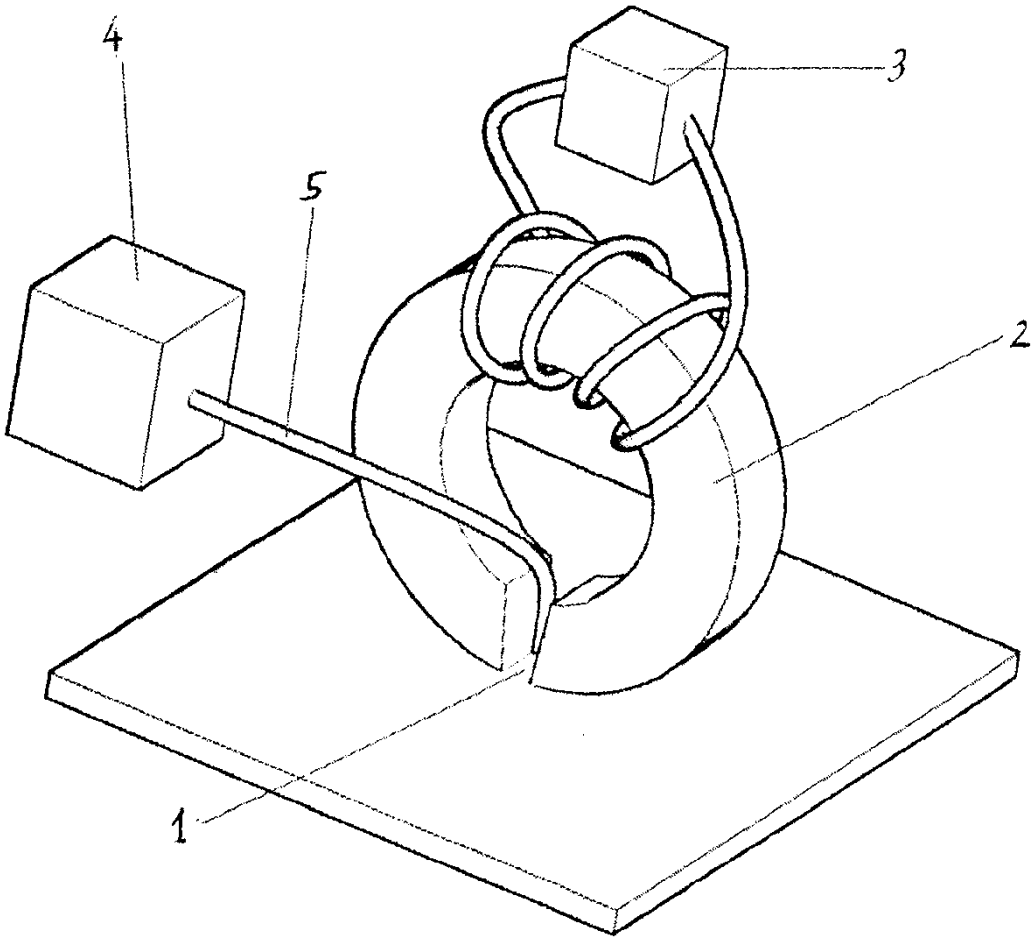

Fig. 2