

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 321**

51 Int. Cl.:

B81C 1/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

G03G 15/22 (2006.01)

G03G 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2015 PCT/IB2015/054195**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2015 WO15186074**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2015 E 15732424 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 3152152**

54 Título: **Imagen miniatura de medios tonos formada por un ensamblaje de nanopartículas coloidales y su procedimiento de realización**

30 Prioridad:

05.06.2014 FR 1455132

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2018

73 Titular/es:

**INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUÉES DE TOULOUSE (50.0%)
135 Avenue de Rangueil
31077 Toulouse Cedex 4, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**RESSIER, LAURENCE y
MOUTET, PIERRE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 686 321 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

Imagen miniatura de medios tonos formada por un ensamblaje de nanopartículas coloidales y su procedimiento de realización

5 La presente invención se refiere a motivos micro/nanométricos o imágenes miniatura de medios tonos formados por un ensamblaje de nanopartículas y a un procedimiento de fabricación de tales motivos.

Las imágenes de medios tonos tienen la notable capacidad de traducir contrastes de valor o claro-oscuro utilizando una base binaria, por ejemplo, el blanco y el negro a partir de puntos fijos denominados píxeles de tamaño, forma y disposición relativa variables.

10 Tales motivos de medios tonos se pueden realizar clásicamente por impresoras de inyección de tinta que utilizan varias gotas de tinta de pequeño tamaño mezcladas, depositadas y absorbidas sobre un mismo punto de impresión de un sustrato soporte por fuerzas de capilaridad.

15 Los mejores resultados en términos de resolución espacial de los puntos de impresión, conocidos hasta la fecha y obtenidos para los motivos de medios tonos elaborados según procedimientos de tipo inyección de tinta, han sido descritos en el artículo de W. Sele titulado "Lithography-Free, Self-Aligned InkJet Printing with Sub-Hundred-Nanometer Resolution", y han sido publicados en *Advanced Materials*, vol. 17, No. 8, pp. 997-1001, abril de 2005. En este artículo, la técnica de impresión de motivos de medios tonos utilizada, en un contexto académico, presenta resultados de resolución espacial de los puntos de impresión de 100 nm para los motivos realizados con geometría específica, no habiendo sido demostrado en general este resultado para motivos de una forma cualquiera.

20 En el campo de la investigación, es de señalar otra técnica, aparte de la de inyección de tinta, denominada de "nanoimpresión", descrita en el artículo de T. Kraus *et al.*, titulado "Nanoparticle printing with single-particle resolution", publicado en *Nature Nanotechnology*, vol. 2, n.º 9, pp. 570-576, September 2007, para la cual los resultados de resolución espacial de los puntos de impresión son de 60 nm.

25 PALLEAU E *et al.*: "Quantification of the electrostatic forces involved in the directed assembly of colloidal nanoparticles by AFM nanoxerography; Quantification of the electrostatic forces involved in the directed assembly of colloidal nanoparticles by AFM nanoxerography", *NANOTECHNOLOGY*, IOP, BRISTOL, GB, vol. 22, no. 32, 19 julio 2011 (2011-07-19), page 325603, y XP020208816, ISSN: 0957-4484, DOI: 10.1088/0957-4484/22/32/325603, y CHAD R BARRY *et al.*: "Printing nanoparticles from the liquid and gas phases using nanoxerography; Printing nanoparticles from the liquid and gas phases using nanoxerography", *NANOTECHNOLOGY*, IOP, BRISTOL, GB, vol. 14, no. 10, 1 octubre 2003 (2003-10-01), pages 1057-1063, XP020067644, ISSN: 0957-4484, DOI: 30 10.1088/0957-4484/14/10/301, describen motivos de medios tonos sobre un sustrato electreto que comprende los puntos de inyección. El documento WO 2013/071960 A1 (SICPA HOLDING SA [CH]; DECOUX ERIC [CH]; VUISTINER DAVE [CH] 23 mayo 2013 (2013-05-23) describe un procedimiento de marcado de un motivo de codificación de una información numérica sobre una superficie.

35 El problema técnico es fabricar motivos micrométricos o nanométricos o imágenes miniaturas de medios tonos en los que el número de medios tonos (o tonalidad) máximo es importante con respecto al estado de la técnica y la resolución espacial de los puntos de impresión es mínima.

En particular, se busca fabricar motivos micrométricos o nanométricos que puedan alcanzar varias decenas de miles de medios tonos sobre un píxel de 1 μm^2 , y cuya resolución espacial máxima de los puntos de impresión es del orden de algunos nanómetros.

40 Con este fin, la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un motivo miniatura de medios tonos sobre un sustrato electreto a partir de una imagen de medios tonos formada por una disposición bidimensional de píxeles de medios tonos comprendidos en un conjunto de medios tonos que van de claro a oscuro, caracterizado por que comprende las etapas que consisten en:

45 generar electrónicamente un archivo de imagen de medios tonos compuestos de píxeles, estando definido cada píxel por coordenadas bidimensionales y un valor de codificación de medio tono del píxel que está asociado con él,

convertir el archivo de imagen en un script de inyección, ejecutable mediante un programa informático de comando de un dispositivo de inyección de cargas eléctricas, permitiendo el script de inyección reproducir la imagen a una escala reducida haciendo corresponder a cada píxel un punto de inyección de cargas eléctricas sobre una superficie de recepción plana del sustrato electreto situada en una localización predeterminada, estando caracterizado el punto 50 de inyección por una tensión y un tiempo de inyección que dependen del nivel de medios tonos del píxel correspondiente según una función monótona de conversión del nivel de medios tonos en tensión y tiempo de inyección, de modo que un mapa del potencial de superficie obtenido después de la inyección de las cargas en los puntos de inyección reproduce a una escala reducida la imagen de los medios tonos,

55 inyectar sobre la superficie plana de recepción del sustrato electreto cargas eléctricas mediante un procedimiento de inyección, adaptado al dispositivo de inyección y siguiendo el script de inyección obtenido en la etapa precedente;

poner en contacto el sustrato electreto que tiene la superficie de recepción inscrita por el potencial de superficie según el motivo deseado de cargas eléctricas, con una dispersión coloidal durante un tiempo de contacto suficientemente largo e inferior o igual a quince minutos,

- 5 comprendiendo la dispersión coloidal nanopartículas coloidales neutras o casi neutras eléctricamente y eléctricamente polarizables bajo la acción de un campo eléctrico externo o nanopartículas cargadas, y un medio de dispersión, bajo la forma de un disolvente líquido o de un gas, en el que las nanopartículas coloidales están dispersas.

Según modos de realización particulares, el procedimiento de fabricación de un motivo miniatura de medios tonos comprende una o varias de las siguientes características, tomadas solas o en combinación:

- 10 - el paso de inyección definido como la distancia que separa dos puntos de inyección inmediatamente adyacentes se elige de modo que el tamaño de la imagen miniatura sea igual a la dimensión de la imagen expresada en píxeles menos uno multiplicado por el paso de inyección;
- la información se oculta en el seno del motivo por un procedimiento criptográfico según un algoritmo predeterminado;

- 15 - para un tipo de nanopartículas dado, un tipo de disolvente dado, una concentración de dispersión coloidal fija, las tensiones de inyección se modulan en un intervalo de valores de tensión de inyección al que corresponde de manera monótona un intervalo de valores de potenciales de superficie moduladores, siendo elegido el límite inferior de los valores absolutos de las tensiones en el intervalo de valores de las tensiones de inyección, para que el límite inferior correspondiente de los valores absolutos de los potenciales de superficie del intervalo de valores de potenciales de superficie moduladores sea superior o igual a un primer valor umbral de potencial de superficie que garantiza cuando es sobrepasado por valores superiores que el ensamblaje elemental de nanopartículas sobre el píxel es como mínimo visible por microscopía óptica de campo oscuro, mientras que cuando no es sobrepasado, el ensamblaje elemental de nanopartículas sobre el píxel permanece invisible por microscopía óptica de campo oscuro;
- 20

- 25 - el límite superior de los valores absolutos de las tensiones en el intervalo de valores de las tensiones de inyección se elige para que el límite superior correspondiente de los valores absolutos de los potenciales de superficie del intervalo de valores de potenciales de superficie moduladores sea inferior o igual a un segundo valor umbral de valor absoluto del potencial de superficie que garantiza cuando no es sobrepasado por valores superiores que el ensamblaje elemental de nanopartículas sobre el píxel realizado es visible por microscopía óptica de campo oscuro y es invisible en campo claro, mientras que cuando es sobrepasado por valores superiores, el ensamblaje elemental de nanopartículas sobre el píxel es visible por microscopía óptica de campo claro;
- 30

- el límite inferior de los valores absolutos de las tensiones en el intervalo de valores de las tensiones de inyección se elige para que el límite inferior correspondiente de los valores absolutos de los potenciales de superficie del intervalo de valores de potenciales de superficie moduladores sea igual al primer valor umbral de potencial de superficie que garantiza cuando es sobrepasado que el motivo miniatura realizado sea visible por microscopía óptica de campo oscuro, mientras que cuando no es sobrepasado por valores superiores, el motivo miniatura permanece invisible por microscopía óptica de campo oscuro, y
- 35

- el límite superior de los valores absolutos de las tensiones en el intervalo de valores de las tensiones de inyección se elige para que el límite superior correspondiente de los valores absolutos de los potenciales de superficie del intervalo de valores de potenciales de superficie moduladores sea igual al segundo valor umbral del valor absoluto de potencial de superficie que garantiza que cuando no es sobrepasado por valores superiores, el motivo miniatura realizado es visible por microscopía óptica de campo oscuro y es invisible en campo claro, mientras que cuando es sobrepasado por valores superiores el motivo miniatura es visible al menos parcialmente por microscopía óptica de campo claro;
- 40

- las nanopartículas coloidales tienen la propiedad de convertir una radiación de espectro infrarrojo cercano (NIR) en una radiación de un primer espectro del visible;
- 45

- la etapa de inscripción del potencial eléctrico de superficie sobre la superficie de recepción del sustrato electreto según un motivo de cargas se realiza a elección,

por un procedimiento de inscripción secuencial de cargas positivas y/o negativas sobre el sustrato electreto comprendido en el conjunto formado por una inscripción de cargas eléctricas por un haz de iones focalizados, una inscripción de cargas eléctricas por un haz de electrones focalizados, una inscripción de cargas eléctricas por microscopía de fuerza atómica (AFM) y una inscripción de cargas eléctricas por electrofotografía,

50

por un procedimiento de inscripción en paralelo de cargas positivas y/o negativas sobre el sustrato electreto comprendido en el conjunto formado por la nanoimpresión eléctrica y el microcontacto eléctrico.

- 55 - el material electreto es un material comprendido en el conjunto formado por los poli metacrilatos de metilo (PMMA), copolímeros de olefinas cíclicas (CoC), tereftalatos de polietileno (PET), polidimetilsiloxanos (PDMS), polipropilenos

(PP), policarbonatos (PC), poliestirenos (PS), policloruros de vinilo (PVC), politetrafluoroetilenos (PFTE), sulfato de triglicina (TGS), fluoruro de polivinilideno (PVDF), nitrato de silicio (Si_3N_4), óxido de silicio (SiO_2), el compuesto $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (NOS);

5 las nanopartículas coloidales son compuestos estabilizados por sí mismos o por ligandos y/o cargas, que tienen propiedades físicas comprendidas en el conjunto formado por las propiedades plasmónicas, conductoras, magnéticas, luminiscentes, catalíticas, electrocrómicas, fotocrómicas que se han vuelto sustancialmente neutras y polarizables eléctricamente, realizadas a partir de nanopartículas coloidales básicas,

10 las nanopartículas coloidales básicas tienen un centro sólido y, según el caso, una concha, y están comprendidas en el conjunto formado por el látex, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CdS, CdSe, PbSe, GaAs, GaN, InP, In_2O_3 , ZnS, ZnO, MoS_2 , Si, C, ITO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Co, Fe-Co, Fe_3C , Fe_5C_2 , Ni; Au, Ag, Cu, Pt y las nanopartículas bimetalicas; WO_3 ; NaLnF_4 , los fluoruros de lantánidos (LnF_3), los óxidos de lantánidos (Ln_2O_3), los circonatos, silicatos, hidróxidos ($\text{Ln}(\text{OH})_3$) y los sulfuros de óxidos dopados o no con uno o varios lantánidos diferentes (Ln designa un lantánido), las mezclas de estos compuestos,

15 y el medio de dispersión de las nanopartículas polarizables es a elección un disolvente líquido o un gas no polarizante,

estando comprendido el disolvente líquido en el conjunto formado por pentano, isopentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclohexeno, benceno, tolueno, metilciclohexano, xileno, mesitileno, cloroformo, cloruro de metileno, tetracloroetileno,

estando comprendido el gas dispersante no polarizante en el conjunto formado por dinitrógeno N_2 , argón Ar, y aire.

20 La invención tiene igualmente por objeto un motivo miniatura de medios tonos sobre un sustrato electreto que corresponde a una imagen de medios tonos formada por una disposición bidimensional de píxeles de medios tonos comprendidos en un conjunto de medios tonos que van de claro a oscuro, que comprende

un sustrato electreto,

un conjunto de puntos de inyección dispuestos sobre una superficie libre del sustrato electreto,

25 estando definido cada punto de inyección del motivo miniatura por coordenadas bidimensionales consideradas sobre la superficie y un nivel de medios tonos comprendido en un conjunto de medios tonos que van de claro a oscuro, correspondiendo las coordenadas bidimensionales de los puntos de inyección respectivamente a las coordenadas de los píxeles de la imagen y correspondiendo los niveles de medios tonos de los puntos de inyección respectivamente a los niveles de medios tonos de los píxeles asociados, de forma que se reproduzca la imagen a una escala reducida,

30 siendo fijado sobre cada punto de inyección un ensamblaje coloidal elemental de nanopartículas coloidales, neutras o casi neutras eléctricamente y eléctricamente polarizables bajo la acción de un campo eléctrico externo, atrapadas sobre el sustrato a través de fuerzas dielectroforéticas, o un ensamblaje coloidal elemental de nanopartículas coloidales cargadas atrapadas sobre el sustrato a través de fuerzas electroforéticas,

35 teniendo el ensamblaje elemental una forma y/o una densidad que caracterizan por sus propiedades ópticas reflectantes o emisoras un nivel de medios tonos de manera única y diferente de acuerdo con la función de conversión,

en el cual el número de medios tonos es superior o igual a 10, preferiblemente superior o igual a 20, y la resolución de los puntos de impresión es inferior o igual a 30 nm, preferiblemente inferior o igual a 20 nm.

40 Según modos particulares de realización, el motivo miniatura de medios tonos comprende una o varias de las siguientes características, tomadas solas o en combinación:

- cuando las nanopartículas coloidales son neutras o casi neutras eléctricamente y eléctricamente polarizables bajo la acción de un campo eléctrico externo, los ensamblajes elementales de las nanopartículas coloidales son ensamblajes comprendidos en el conjunto formado por los ensamblajes monocapas compactos, los ensamblajes multicapas compactos, y los ensamblajes monocapas no compactos;

45 - el material electreto es un material comprendido en el conjunto formado por los poli metacrilatos de metilo (PMMA), copolímeros de olefinas cíclicas (CoC), tereftalatos de polietileno (PET), polidimetilsiloxanos (PDMS), polipropilenos (PP), policarbonatos (PC), poliestirenos (PS), policloruros de vinilo (PVC), politetrafluoroetilenos (PFTE), sulfato de triglicina (TGS), fluoruro de polivinilideno (PVDF), nitrato de silicio (Si_3N_4), óxido de silicio (SiO_2), el compuesto $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (NOS);

50 las nanopartículas coloidales sustancialmente neutras y polarizables eléctricamente son compuestos estabilizados por sí mismos o por ligandos y/o cargas, que tienen propiedades físicas comprendidas en el conjunto formado por las propiedades plasmónicas, conductoras, magnéticas, luminiscentes, catalíticas, electrocrómicas, fotocrómicas que

se han vuelto sustancialmente neutras y polarizables eléctricamente, realizadas a partir de nanopartículas coloidales básicas,

las nanopartículas coloidales básicas tienen un centro sólido y, según el caso, una concha, y están comprendidas en el conjunto formado por el látex, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CdS , CdSe , PbSe , GaAs , GaN , InP , In_2O_3 , ZnS , ZnO , MoS_2 , Si , C , ITO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Co , Fe-Co , Fe_3C , Fe_5C_2 , Ni ; Au , Ag , Cu , Pt y las nanopartículas bimetálicas; WO_3 ; NaLnF_4 , los fluoruros de lantánidos (LnF_3), los óxidos de lantánidos (Ln_2O_3), los circonatos, silicatos, hidróxidos ($\text{Ln}(\text{OH})_3$) y los sulfuros de óxidos dopados o no con uno o varios lantánidos diferentes (Ln designa un lantánido), las mezclas de estos compuestos,

- las nanopartículas coloidales tienen la propiedad de convertir una radiación de espectro infrarrojo cercano (NIR) en una radiación de un primer espectro del visible;

- el motivo miniatura se configura en términos de forma y de densidad para ser visible por microscopía óptica de campo oscuro e invisible por microscopía de campo claro.

La invención tiene también por objeto una etiqueta de marcado antifalsificación y de trazabilidad que comprende un motivo miniatura de medios tonos sobre un sustrato electreto definido anteriormente por el procedimiento definido anteriormente.

El control de la densidad y de la forma de ensamblaje de las nanopartículas permite reproducir en toda su riqueza los matices y contrastes de una imagen de referencia. Las nanopartículas pueden presentar además propiedades físicas específicas, por ejemplo, propiedades de fotoluminiscencia, que permiten aportar un medio suplementario para disimular las informaciones en la imagen de medios tonos.

La invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción de varias formas de realización descritas a continuación, dadas únicamente a modo de ejemplo y hechas con referencia a los dibujos en los cuales:

La Figura 1 es un diagrama de flujo general de un procedimiento de fabricación de un motivo miniatura de medios tonos sobre un sustrato electreto según la invención;

La Figura 2A es una imagen cruda por microscopía óptica de campo claro, seguida de una imagen tratada correspondiente, de un motivo de medios tonos, realizada por nanoxerografía del tipo de microscopía de fuerza atómica (AFM) y a partir de ensamblajes localizados de densidades variables de nanopartículas de NaYF_4 dopadas con lantánidos, según un primer script de inyección de cargas y una primera concentración de dispersión que confieren visibilidad en campo claro al motivo;

La Figura 2B es una imagen cruda por microscopía óptica de campo oscuro seguida de una imagen tratada correspondiente, del mismo motivo de la Figura 2A realizado según el mismo primer script de inyección de cargas y la misma concentración de dispersión coloidal;

La Figura 3A es una imagen cruda por microscopía óptica de campo claro, seguida de una imagen tratada correspondiente, de un motivo de medios tonos, realizado por nanoxerografía de tipo AFM y a partir de ensamblajes localizados de densidades variables de nanopartículas de NaYF_4 dopadas con lantánidos, según un segundo script de inyección de cargas y una segunda concentración de dispersión que confieren al motivo una invisibilidad en campo claro y una visibilidad en campo oscuro;

La Figura 3B es una imagen cruda por microscopía óptica de campo oscuro, seguida de una imagen tratada correspondiente y de un detalle ampliado de la imagen tratada, del mismo motivo de la Figura 3A realizado según el mismo segundo script de inyección de cargas y a la misma segunda concentración de dispersión que los de la Figura 3A;

La Figura 4 es una vista de una primera curva de evolución de un primer potencial de superficie umbral en función de la concentración de la dispersión coloidal que delimita la frontera inferior de una primera superficie en la que está contenida una gama de variaciones del potencial de superficie del sustrato electreto asociada a una concentración y permite crear un ensamblaje de medios tonos visibles por microscopía óptica de campo claro y de campo oscuro, y de una segunda curva de evolución de un segundo potencial de superficie umbral en función de la concentración de la dispersión coloidal que delimita la frontera inferior de una segunda superficie, situada debajo de la primera curva, en la que está contenida una gama de variaciones del potencial de superficie del sustrato electreto asociada a una concentración y permite crear un ensamblaje de medios tonos visibles por microscopía óptica en campo oscuro e invisibles en campo claro, en el caso de un depósito de nanopartículas de NaYF_4 dopadas con lantánidos;

La Figura 5 es una vista de una tercera curva de evolución de un primer potencial de superficie umbral en función de la concentración de la dispersión coloidal que delimita la frontera inferior de una tercera zona de superficie en la que las variaciones de potencial de superficie permiten crear un ensamblaje de medios tonos visibles por microscopía óptica de campo claro y de campo oscuro, y de una cuarta curva de evolución de un segundo potencial de superficie umbral en función de la concentración de la dispersión coloidal que delimita la frontera inferior de una cuarta zona, situada debajo de la primera curva, en la que las variaciones de potencial de superficie permiten crear un

ensamblaje de medios tonos visibles por microscopía óptica en campo oscuro e invisibles en campo claro, en el caso de un depósito de nanopartículas de plata;

5 La Figura 6A es una imagen cruda por microscopía óptica de campo claro, seguida de una imagen tratada correspondiente de un motivo de medios tonos, realizado por nanoxerografía de tipo AFM a partir de ensamblajes localizados de densidades variables de nanopartículas de plata, según un tercer script de inyección de cargas y una tercera concentración de dispersión que confieren una visibilidad en campo claro al motivo;

La Figura 6B es una imagen cruda por microscopía óptica de campo oscuro seguida de una imagen tratada correspondiente del mismo motivo de la Figura 6A realizada según el tercer script de inyección de cargas y la tercera concentración de dispersión coloidal idénticos a los de la Figura 6A;

10 La Figura 7A es una imagen cruda por microscopía óptica de campo claro, seguida de una imagen tratada correspondiente, un motivo de medios tonos, realizado por nanoxerografía de tipo AFM y a partir de ensamblajes localizados de densidades variables de nanopartículas de plata, según un cuarto script de inyección de cargas y una cuarta concentración de dispersión coloidal que confieren una invisibilidad en campo claro y una visibilidad en campo oscuro al motivo;

15 La Figura 7B es una imagen cruda por microscopía óptica de campo oscuro, seguida de una imagen tratada correspondiente, del mismo motivo de la Figura 7A realizado según el mismo cuarto script de inyección de cargas y a la misma cuarta concentración de dispersión coloidal que los de la Figura 7A.

Según la Figura 1, un procedimiento 2 de fabricación de un motivo miniatura de medios tonos sobre un sustrato electreto comprende en general un conjunto de etapas ejecutadas sucesivamente.

20 En una primera etapa 4, se genera un archivo de imagen de medios tonos electrónicamente bajo la forma de un archivo informático. La imagen de medios tonos está formada por una red de píxeles de medios tonos que tiene características de medios tonos que van de claro a oscuro. Cada píxel está definido electrónicamente como mínimo por coordenadas bidimensionales y un valor de codificación de medios tonos asociado. Para la implementación de la primera etapa 4, se elige un formato informático de imagen en blanco y negro en el conjunto de los formatos de imagen formado por BMP, GIF, JPEG, LBM, PCX, PNG, PNM, TGA, TIFF, WEBBP, XCF, XPM, XV.

25 En una segunda etapa 6, el archivo de imagen de píxeles se convierte en un script de inyección, ejecutable mediante un programa informático de comando de un dispositivo de inyección de cargas eléctricas. El script de inyección está configurado para reproducir la imagen a una escala reducida sobre una superficie de recepción plana del sustrato electreto, prevista para recibir el motivo miniatura y situada en una localización predeterminada, haciendo corresponder a cada píxel un punto de inyección de cargas sobre la superficie de recepción, y las cargas pueden ser cargas eléctricas o cargas de polarización. El punto de inyección se caracteriza por una tensión y un tiempo de inyección que dependen del nivel de medios tonos del píxel correspondiente según una función de variación monótona de conversión de nivel de medios tonos en tensión de inyección, de modo que el mapa del potencial de superficie que se obtendrá después de la inyección de las cargas sobre la superficie de recepción del sustrato electreto en los puntos de inyección reproducirá la imagen a una escala reducida.

Para la implementación de la segunda etapa 6, se elige un paso de inyección, definido como la distancia que separa de centro a centro dos puntos de inyección inmediatamente adyacentes, de modo que el tamaño de la imagen miniatura deseada sea igual a la dimensión de la imagen expresada en píxeles menos uno multiplicado por el paso de inyección.

40 En una tercera etapa 8, se inyectan cargas dentro y fuera del sustrato electreto a nivel de la zona superficial por un procedimiento clásico de inyección según el script de inyección obtenido en la segunda etapa 6.

45 El procedimiento clásico de inyección de las cargas es, por ejemplo, el descrito en la solicitud de patente francesa titulada "Micro/nano estructuras de nanopartículas coloidales fijadas sobre un sustrato electreto y procedimiento de fabricación de tales micro/nano estructuras" presentada el 8 de marzo de 2013 y que tiene el número de depósito FR 13 52092.

La tercera etapa 8 de inscripción del potencial eléctrico de superficie sobre la superficie de recepción del sustrato electreto según el motivo de cargas del script se realiza a elección:

50 - por un procedimiento de inscripción secuencial de cargas positivas y/o negativas sobre el sustrato electreto comprendido en el conjunto formado por una inscripción de cargas eléctricas por un haz de iones focalizados, una inscripción de cargas eléctricas por un haz de electrones focalizados, una inscripción de cargas eléctricas por microscopía de fuerza atómica (AFM) y una inscripción de cargas eléctricas por electrofotografía, o

- por un procedimiento de inscripción en paralelo de cargas positivas y/o negativas sobre el sustrato electreto comprendido en el conjunto formado por la nanoimpresión eléctrica y el microcontacto de impresión eléctrico.

Después, en una cuarta etapa 10, el sustrato electreto que tiene la superficie de recepción inscrita por el potencial

de superficie según el motivo deseado de cargas eléctricas, se pone en contacto con una dispersión coloidal durante un tiempo de contacto suficientemente largo e inferior o igual a quince minutos. Normalmente, los tiempos de contacto están comprendidos entre 30 segundos y unos minutos.

- 5 La dispersión coloidal comprende aquí nanopartículas coloidales neutras o casi neutras eléctricamente y eléctricamente polarizables bajo la acción de un campo eléctrico externo, y un medio de dispersión, bajo la forma de un disolvente líquido o de un gas, sustancialmente desprovisto de acción de polarización eléctrica, en el que están dispersas las nanopartículas coloidales.

Alternativamente, las nanopartículas coloidales están cargadas eléctricamente.

- 10 De manera general, el material electreto es un material comprendido en el conjunto formado por los poli(metacrilatos de metilo) (PMMA), copolímeros de olefinas cíclicas (CoC), tereftalatos de polietileno (PET), polidimetilsiloxanos (PDMS), polipropilenos (PP), policarbonatos (PC), poliestirenos (PS), policloruros de vinilo (PVC), politetrafluoroetilenos (PFTE), sulfato de triglicina (TGS), fluoruro de polivinilideno (PVDF), nitrato de silicio (Si_3N_4), óxido de silicio (SiO_2), compuesto $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (NOS).

- 15 De manera general, las nanopartículas coloidales sustancialmente neutras y polarizables eléctricamente o las nanopartículas coloidales cargadas eléctricamente son compuestos estabilizados por sí mismos o por ligandos y/o cargas, que tienen propiedades físicas comprendidas en el conjunto formado por las propiedades plasmónicas, conductoras, magnéticas, luminiscentes, catalíticas, electrocrómicas, fotocromáticas que se han vuelto sustancialmente neutras y polarizables eléctricamente, realizadas a partir de nanopartículas coloidales básicas.

- 20 Las nanopartículas coloidales básicas tienen un centro sólido y según el caso una concha, y están comprendidas en el conjunto formado por el látex, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CdS , CdSe , PbSe , GaAs , GaN , InP , In_2O_3 , ZnS , ZnO , MoS_2 , Si , C , ITO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Co , Fe-Co , Fe_3C , Fe_5C_2 , Ni , Au , Ag , Cu , Pt y las nanopartículas bimetálicas; WO_3 , NaLnF_4 , los fluoruros de lantánidos (LnF_3), los óxidos de lantánidos (Ln_2O_3), los circonatos, silicatos, hidróxidos ($\text{Ln}(\text{OH})_3$) y los sulfuros de óxidos dopados o no con uno o varios lantánidos diferentes (Ln designa un lantánido), las mezclas de estos compuestos.

- 25 Cuando el medio de dispersión de las nanopartículas polarizables es un disolvente líquido no polarizante, el disolvente está comprendido en el conjunto formado por pentano, isopentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclohexeno, benceno, tolueno, metilciclohexano, xileno, mesitileno, cloroformo, cloruro de metileno, tetracloroetileno.

- 30 Cuando el medio de dispersión es un gas dispersante no polarizante, el gas dispersante está comprendido en el conjunto formado por el dinitrógeno N_2 , argón Ar , y aire.

De manera ventajosa, y como primer nivel para disimular informaciones, el pequeño tamaño del motivo de medios tonos obtenido por el procedimiento general de la Figura 1 hace que sea compleja la localización del motivo sobre grandes superficies de electreto desprovistas de señalización.

- 35 Se debe observar que es posible ocultar información en el seno del motivo obtenido por un procedimiento criptográfico según un algoritmo predeterminado, lo que constituye un segundo nivel para disimular informaciones. Por ejemplo, una segunda imagen no visible antes de la decodificación se codifica en una primera imagen, visible directamente sin tratamiento de imagen.

- 40 Según un primer modo de realización del procedimiento general de la Figura 1, las nanopartículas coloidales tienen la propiedad de convertir una radiación de espectro infrarrojo cercano (NIR) en una radiación de un primer espectro del visible.

Por ejemplo, las nanopartículas son nanopartículas de NaYF_4 dopadas con lantánidos.

Estas nanopartículas son nanopartículas polarizables y sin carga de 28 nm de diámetro, recubiertas con ácido oleico, dopadas con erbio e iterbio, luminiscentes, dispersadas en hexano a una primera concentración coloidal C1 de $1,49 \cdot 10^{13}$ nanopartículas (NPs)/ml (lo que corresponde a $0,12 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$).

- 45 Cabe señalar que estas partículas acaban aquí de manera particular en un ensamblaje sistemáticamente compacto y a veces de múltiples capas. El efecto final de medios tonos (en inglés halftone) se creará por variación de la superficie y/o del espesor del ensamblaje de las nanopartículas sobre cada uno de los sitios correspondientes a los puntos de inyección en el sustrato electreto.

- 50 Alternativamente, el ensamblaje puede no ser compacto. En ese caso, el efecto final de medios tonos será creado por la variación de la densidad superficial proyectada y de la forma del ensamblaje de las nanopartículas sobre cada uno de los sitios correspondientes a los puntos de inyección sobre el sustrato electreto, siendo la densidad de superficie proyectada igual al número de partículas contenidas en el cilindro delimitado por una unidad de superficie. Cuando el ensamblaje es monocapa, la noción de densidad de superficie proyectada se confunde con la noción de densidad superficial clásica de nanopartículas. Por lo tanto, el efecto final de medios tonos puede ser un efecto de

variación de densidad sin que sea necesaria la presencia de compacidad de las nanopartículas en el ensamblaje.

Según un primer script de inyección, las tensiones aplicadas entre la punta AFM y el sustrato electreto varían desde +50 V, valor correspondiente a un píxel blanco, hasta +75 V, valor correspondiente a un píxel negro.

- 5 Los potenciales de superficie de los puntos de inyección varían de manera correspondiente desde un primer potencial de superficie inferior $V_{kfm1min} + 130$ mV hasta un primer potencial de superficie superior $V_{kfm1max} + 950$ mV.

Después de la inyección de las cargas, el sustrato electreto inyectado se sumerge durante 30 segundos en un baño de nanopartículas de $NaYF_4$ coloidales de la primera concentración C1 de $1,49 \cdot 10^{13}$ nanopartículas (NPs)/ml (es decir de 0,12 mg/ml). A continuación, después de la retirada de la dispersión, se seca el sustrato por evaporación del disolvente a temperatura ambiente. En estas condiciones, el ensamblaje final de las nanopartículas sobre un punto de inyección cuando tiene lugar es compacto, pudiendo ser de multicapas o monocapa.

En este caso, el motivo de medios tonos obtenido es visible en campo claro como se ilustra en la Figura 2A, que representa a la izquierda una primera vista cruda 52, es decir sin tratamiento de imagen, de la Mona Lisa 54 que forma el motivo, y a la derecha una segunda vista 56, mejorada en términos de filtrado del ruido por un tratamiento infográfico.

- 15 En este caso, el motivo de medios tonos obtenido es igualmente visible en campo oscuro como se ilustra en la Figura 2B, que representa a la izquierda una primera vista cruda 62 en campo oscuro de la misma Mona Lisa 64, de mejor calidad que la primera vista cruda 52 en campo claro, y a la derecha, una segunda vista mejorada 66 de la primera vista cruda 62 en campo oscuro por un tratamiento infográfico.

Según un segundo modo de realización del procedimiento general de la Figura 1, derivado del primer modo de realización, las mismas nanopartículas de $NaYF_4$ coloidales se utilizan en una misma dispersión de hexano a una segunda concentración coloidal C2, aquí idéntica a la primera concentración C1 de la dispersión coloidal, es decir igual a $1,49 \cdot 10^{13}$ nanopartículas (NPs)/ml (o 0,12 mg/ml).

- 20 El segundo modo de realización difiere del primer modo de realización por un segundo script de inyección en el cual las tensiones de inyección aplicadas entre la punta AFM y el sustrato electreto varían de +40 V a +50 V. Los potenciales de superficie de los puntos de inyección varían de manera correspondiente de un segundo potencial de superficie inferior $V_{kfm2min} + 30$ mV a un segundo potencial de superficie superior $V_{kfm2max} + 130$ mV.

Después de la inyección, el sustrato electreto se sumerge durante 30 segundos en un baño de nanopartículas de $NaYF_4$ coloidales de segunda concentración coloidal igual a $1,49 \cdot 10^{13}$ nanopartículas (NPs)/ml. Después de la retirada de la dispersión, se seca el sustrato por evaporación del disolvente a temperatura ambiente.

- 30 Como variante, el motivo de medios tonos obtenido por la implementación según el segundo modo de realización se puede obtener también utilizando un script de inyección idéntico al primer script de inyección (es decir, un potencial de superficie que varía de +130 mV hasta un potencial de superficie de + 950 mV), y ajustando la concentración de la dispersión coloidal a un valor adecuado, inferior a la segunda concentración C2 de dispersión coloidal, e igual a $1,86 \cdot 10^{11}$ nanopartículas (NPs)/ml (o 1,5 µg/ml).

- 35 Durante esta variante, después de la inyección, el sustrato se sumerge durante 30 segundos en un baño de nanopartículas de $NaYF_4$ coloidales de concentración $1,86 \cdot 10^{11}$ nanopartículas (NPs)/ml. Después de la retirada de la dispersión, el sustrato se seca por evaporación del disolvente a temperatura ambiente.

- 40 En todos los casos que corresponden al segundo modo de realización, incluida la variante, el ensamblaje final de las nanopartículas sobre cada punto de inyección cuando tiene lugar es compacto, y puede ser de multicapas o monocapa.

- En el caso del segundo modo de realización, el motivo de medios tonos obtenido es invisible en campo claro como se muestra en la Figura 3A para la cual una primera vista cruda 72, es decir sin tratamiento de imagen, no hace aparecer más que un fondo monótono ruidoso 74 sin Mona Lisa, y por debajo una segunda vista 76 que se supone mejorada en términos de filtrado del ruido por un tratamiento infográfico para hacer aparecer un motivo de medios tonos deseado, no hace aparecer más que un fondo monótono sin motivo observable.

- En cambio, en el caso del segundo modo de realización, el motivo de medios tonos obtenido es visible por microscopía óptica de campo oscuro como se ilustra en la Figura 3B que representa en la parte superior una primera vista cruda 82 en campo oscuro de la Mona Lisa 84 ya visible, una segunda vista mejorada 86, obtenida a partir de la primera vista cruda 82 en campo oscuro por un tratamiento infográfico y a la misma escala, así como una tercera vista 88 de un detalle agrandado 90 de la segunda vista mejorada 86. Las vistas segunda y tercera 86, 88 ponen de manifiesto la calidad de la finura de los contrastes de los medios tonos reproducidos del motivo reproducido a escala reducida.

Según la Figura 4, una primera curva 102 representa la evolución del valor absoluto $|Vs1|$ de un primer potencial de superficie umbral $Vs1$ en función de la concentración de la dispersión coloidal Cs1 cuando la dispersión coloidal es

una dispersión coloidal de nanopartículas, idénticas a las de los modos primero y segundo de realización, y diluidas en hexano.

La primera curva 102 delimita una primera zona 104, definida por los pares de puntos (C1, |Vkfm1|) constituidos cada uno de una primera concentración coloidal C1 y del valor absoluto de un primer potencial de superficie |Vkfm1|, que cumplen la siguiente desigualdad:

$$|Vkfm1| \geq f1(C1) \quad (\text{relación (1)})$$

f1 designa la función que describe la primera curva 102 como el conjunto de puntos que tienen por coordenadas (Cs1, Vs1) y cumple la igualdad f1(Cs1) = Vs1.

Los puntos de la primera zona 104 definen el dominio de variación de los parámetros de fabricación de un ensamblaje de miniatura coloidal en términos de valores absolutos de potenciales de superficie y de concentración de la dispersión coloidal que son necesarios y suficientes para que el ensamblaje sea un ensamblaje de miniatura de medios tonos visibles en campo claro.

Una segunda curva de evolución 106 representa la evolución del valor absoluto |Vs2| de un segundo potencial de superficie umbral en función de la concentración de la dispersión coloidal Cs2 cuando la dispersión coloidal es una dispersión coloidal de nanopartículas, idénticas a las de los modos primero y segundo de realización, y diluidas en hexano.

Una segunda curva 106 delimita una segunda zona 108 definida por los pares de puntos (C2, |Vkfm2|) constituidos cada uno por una segunda concentración coloidal C2, y por el valor absoluto de un segundo potencial de superficie |Vkfm2| que cumplen la doble desigualdad siguiente:

$$f1(C2) \geq |Vkfm2| \geq f2(C2) \quad (\text{relación (2)})$$

f2 designa la función que describe la segunda curva 106 como el conjunto de puntos que tienen por coordenadas (Cs2, Vs2) y cumple la igualdad f2(Cs2) = Vs2.

Los puntos de la segunda zona 108 definen el dominio de variación de los parámetros de fabricación de un ensamblaje de miniatura coloidal en términos de valores absolutos de potenciales de superficie y de concentraciones de la dispersión coloidal que son necesarios y suficientes para que el ensamblaje sea un ensamblaje de miniatura de medios tonos visibles en campo oscuro e invisibles en campo claro.

Sobre la Figura 4 se representa el intervalo de variación de los potenciales de superficie del primer modo de realización a la primera concentración coloidal C1 de $1,49 \cdot 10^{13}$ nanopartículas (NPs)/ml a través de un primer segmento 110 cuyas ordenadas sobre el eje de los valores absolutos de los potenciales de superficie varían a lo largo del eje desde el valor |Vkfm1min| igual a +130 mV hasta el terminal |Vkfm1max|, igual a +950 mV y no representado en la Figura 4.

El intervalo de variación de los valores absolutos de los potenciales de superficie del segundo modo de realización a la segunda concentración coloidal C2 de $1,49 \cdot 10^{13}$ nanopartículas (NPs)/ml se representa a través de un segundo segmento 112 cuyas ordenadas sobre el eje del potencial de superficie varían entre |Vkfm2min| igual a +30 mV y |Vkfm2max| igual a +130 mV.

Según la Figura 5, una tercera curva 152 representa la evolución del valor absoluto |Vs3| de un tercer potencial de superficie umbral Vs3 en función de la concentración umbral de la dispersión coloidal Cs3 cuando la dispersión coloidal es una dispersión coloidal de nanopartículas, idénticas a las del tercer modo de realización y del cuarto modo de realización en términos de tipo de nanopartículas y de tipo de disolvente.

En los modos tercero y cuarto de realización, las nanopartículas coloidales utilizadas son partículas de plata de una dispersión comercial. Las partículas de plata tienen un diámetro comprendido entre 5 y 15 nm, y están recubiertas con dodecanotiol, no tienen carga, y están dispersadas en hexano según una concentración inicial de $9,09 \cdot 10^{13}$ NPs/ml (es decir $0,5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$).

Cabe señalar que estas partículas acaban en un ensamblaje no compacto, y en ningún caso de multicapas. El efecto final de medios tonos será creado por la variación de la densidad y de la forma del ensamblaje de las nanopartículas sobre los sitios que corresponden a los puntos de inyección. Se recuerda aquí que la variación de la densidad de ensamblaje de las nanopartículas sobre los sitios que corresponden a los puntos de inyección es una variación de densidad proyectada en el caso de un ensamblaje multicapas y una variación de densidad superficial clásica en el caso de un ensamblaje monocapa.

La tercera curva 152 delimita una tercera zona 154, definida por los pares de puntos (C3, |Vkfm3|) constituidos cada uno por una tercera concentración coloidal C3 y por el valor absoluto de un tercer potencial de superficie |Vkfm3| que cumplen la siguiente desigualdad:

$$|Vkfm3| \geq f3(C3) \quad (\text{relación (3)})$$

f_3 designa la función que describe la primera curva 152 como el conjunto de puntos que tienen por coordenadas (Cs_3 , Vs_3) y cumple la igualdad $f_1(Cs_3) = Vs_3$.

- 5 Los puntos de la primera zona 154 definen el dominio de variación de los parámetros de fabricación de un ensamblaje de miniatura coloidal en términos de valores absolutos de potenciales de superficie y de concentraciones de la dispersión coloidal que son necesarios y suficientes para que el ensamblaje sea un ensamblaje de miniatura de medios tonos visibles en campo claro solamente.

Una cuarta curva de evolución 156 representa la evolución del valor absoluto $|Vs_4|$ de un cuarto potencial de superficie umbral en función de la concentración de la dispersión coloidal Cs_4 cuando la dispersión coloidal es una dispersión coloidal de nanopartículas, idénticas a las de los modos tercero y cuarto de realización.

- 10 La cuarta curva 156 delimita una cuarta zona 158 definida por los pares de puntos (C_4 , $|V_{kfm4}|$) constituidos cada uno por una cuarta concentración coloidal C_4 y por el valor absoluto de un cuarto potencial de superficie $|V_{kfm4}|$, que cumplen la siguiente desigualdad:

$$f_3(C_4) \geq |V_{kfm4}| \geq f_4(C_4) \quad (\text{relación (4)})$$

- 15 f_4 designa la función que describe la cuarta curva 156 como el conjunto de puntos que tiene por coordenadas (Cs_4 , Vs_4) y cumple la igualdad $f_4(Cs_4) = Vs_4$.

Los puntos de la cuarta zona 158 definen el dominio de variación de los parámetros de fabricación de un ensamblaje de miniatura coloidal en términos de valores absolutos de potenciales de superficie y de concentración de la dispersión coloidal que son necesarios y suficientes para que el ensamblaje sea un ensamblaje de miniatura de medios tonos visibles en campo oscuro e invisibles en campo claro.

- 20 Sobre la Figura 5 se representa el intervalo de variación de los valores absolutos de los potenciales de superficie del tercer modo de realización a una tercera concentración coloidal C_3 de $9,09 \cdot 10^{13}$ nanopartículas (NPs)/ml a través de un tercer segmento 160 cuyas ordenadas sobre el eje de los valores absolutos de los potenciales de superficie varían desde el valor $|V_{kfm3min}|$, igual a +140 mV, hasta el valor $|V_{kfm3max}|$, igual a + 1,125V.

- 25 El intervalo de variación de los valores absolutos de los potenciales de superficie del cuarto modo de realización a la cuarta concentración coloidal C_4 , aquí igual a la tercera concentración coloidal C_3 , es decir $9,09 \cdot 10^{13}$ nanopartículas (NPs)/ml, se representa a través de un cuarto segmento 162 cuyas coordenadas sobre el eje de los valores absolutos de los potenciales de superficie varían entre +30 mV y +140 mV.

- 30 Según el tercer modo de realización del procedimiento general de la Figura 1, las tensiones aplicadas entre la punta de AFM y el sustrato electreto varían de -30 V, valor correspondiente a un píxel blanco, a -75 V, valor que corresponde a un píxel negro.

Los potenciales de superficie de los puntos de inyección varían de manera correspondiente desde un tercer potencial de superficie inferior $V_{kfm3min}$ igual a -140 mV hasta un tercer potencial de superficie superior $V_{kfm3max}$ - 1,125 V,

- 35 Después de la inyección de las cargas, el sustrato electreto inyectado se sumerge durante 30 segundos en un baño de partículas de plata coloidales de concentración $9,09 \cdot 10^{13}$ nanopartículas (NPs)/ml (es decir, 0,5 mg/ml antes de filtración). A continuación, después de la retirada de la dispersión, se seca el sustrato por evaporación del disolvente a temperatura ambiente.

- 40 En este caso, el motivo de medios tonos obtenido es visible en campo claro como se ilustra en la Figura 6A que representa a la izquierda una primera vista cruda 252, es decir sin tratamiento de imagen, de la Mona Lisa 254 que forma el motivo, y a la derecha una segunda vista 256, mejorada en términos de filtrado de ruido por un tratamiento infográfico.

- 45 En este caso, el motivo de medios tonos obtenido es también visible en campo oscuro como se ilustra en la Figura 6B que representa a la izquierda una primera vista cruda 262 en campo oscuro de la misma Mona Lisa 266, de mejor calidad en términos de riqueza de información que la primera vista cruda 252 en campo claro, y a la derecha una segunda vista mejorada 268 de la primera vista cruda 262 en campo oscuro por un tratamiento infográfico.

Según el cuarto modo de realización del procedimiento general de la Figura 1, derivado del tercer modo de realización, se utilizan las mismas partículas de plata coloidales en una misma dispersión de hexano a una cuarta concentración coloidal C_4 , aquí idéntica a la tercera concentración de la dispersión coloidal, es decir igual a $9,09 \cdot 10^{13}$ nanopartículas (NPs)/ml.

- 50 El cuarto modo de realización difiere del tercer modo de realización por un cuarto script de inyección en el cual las tensiones de inyección aplicadas entre la punta AFM y el sustrato electreto varían de -20 V a -30 V. Los potenciales de superficie de los puntos de inyección varían de manera correspondiente de un cuarto potencial de superficie inferior $V_{kfm4min}$ -30 mV a un cuarto -140 mV. Después de la inyección, el sustrato electreto se sumerge durante 30 segundos en un baño de partículas de plata coloidales de cuarta concentración de dispersión coloidal igual a

9,09*10¹³ nanopartículas (NPs)/ml. Después de la retirada de la dispersión, se seca el sustrato por evaporación del disolvente a temperatura ambiente.

Como variante, el motivo de medios tonos obtenido por la implementación del cuarto modo de realización se puede obtener utilizando un script de inyección para el cual el potencial de superficie varía de -900 mV a -1,42 V, y ajustando la concentración de la dispersión coloidal a un valor adecuado inferior a la tercera concentración C3 de la dispersión coloidal, e igual a 9,09*10¹² NPs/ml (o 0,05 mg.ml⁻¹ antes de la filtración).

Durante esta variante, después de la inyección, el sustrato se sumerge durante 30 segundos en un baño de partículas de plata coloidales con una concentración de 9,09*10¹² NPs/ml. Después de la retirada de la dispersión, el sustrato se seca por evaporación del disolvente a temperatura ambiente.

En todos los casos que corresponden al cuarto modo de realización, incluida la variante, el ensamblaje final de las nanopartículas sobre cada punto de inyección cuando tiene lugar no es compacto.

En el caso del cuarto modo de realización, el motivo de medios tonos obtenido es invisible en campo claro tal como se muestra en la Figura 7A para la cual una primera vista cruda 272, es decir sin tratamiento de imagen, no hace aparecer más que un fondo monótono ruidoso 274 sin Mona Lisa, y a la derecha una segunda vista 276, supuestamente mejorada en términos de filtrado de ruido por un tratamiento infográfico para hacer aparecer un motivo de medios tonos deseado, no hace aparecer más que un fondo monótono sin motivo estructurado.

En cambio, en este caso del cuarto modo de realización, el motivo de medios tonos obtenido es visible en campo oscuro como se ilustra en la Figura 7B que muestra a la izquierda una primera vista cruda 282 en campo oscuro de la Mona Lisa 284 ya visible, y una segunda vista mejorada 286, obtenida a partir de la primera vista cruda 282 en campo oscuro después de un tratamiento infográfico. La segunda vista 286 pone de manifiesto la calidad de la finura de los contrastes de los medios tonos reproducidos del motivo reproducido a escala reducida.

De manera general y práctica, para un tipo de nanopartículas dado, un tipo de disolvente dado y una concentración de dispersión coloidal fija, las tensiones de inyección se modulan en un intervalo de valores de tensión de inyección al que corresponde de manera monótona un intervalo de valores de potenciales de superficie moduladores, siendo elegido el límite inferior de los valores absolutos de las tensiones en el intervalo de valores de las tensiones de inyección para que el límite inferior correspondiente de los valores absolutos de los potenciales de superficie del intervalo de valores de potenciales de superficie moduladores sea superior o igual a un primer valor umbral de potencial de superficie que garantiza cuando es sobrepasado que el ensamblaje elemental de nanopartículas sobre el píxel es como mínimo visible por microscopía óptica de campo oscuro mientras que cuando no es sobrepasado, el ensamblaje elemental de nanopartículas sobre el píxel es invisible por microscopía óptica de campo oscuro.

Esto permite obtener un motivo, rico en medios tonos y que tiene una resolución espacial elevada, y visible en su totalidad al menos por microscopía óptica de campo oscuro.

De manera particular, se elige el límite superior de los valores absolutos de las tensiones en el intervalo de valores de las tensiones de inyección para que el límite superior correspondiente de los valores absolutos de los potenciales de superficie del intervalo de valores de los potenciales de superficie moduladores sea inferior o igual a un segundo valor umbral de valor absoluto de potencial de superficie que garantiza cuando no es sobrepasado por el valor absoluto superior, que el ensamblaje elemental de nanopartículas sobre el píxel es visible por microscopía óptica de campo oscuro e invisible en campo claro mientras que cuando es sobrepasado por valores superiores, el ensamblaje elemental de nanopartículas sobre el píxel es visible por microscopía óptica de campo claro.

Esto permite obtener un motivo rico en medios tonos y que tiene una resolución espacial elevada, invisible en su totalidad por microscopía óptica de campo claro y visible en su totalidad por microscopía óptica de campo oscuro, es decir, un motivo detectable y disimulable hasta cierto punto. Por lo tanto, este motivo se puede utilizar como una etiqueta de identificación con un grado de seguridad.

De manera más particular, el límite inferior de los valores absolutos de las tensiones en el intervalo de valores de las tensiones de inyección se elige para que el límite inferior correspondiente de los valores absolutos de los potenciales de superficie del intervalo de valores de potenciales de superficie moduladores sea igual al primer valor umbral de potencial de superficie que garantiza, cuando es sobrepasado por valores superiores, que el motivo miniatura realizado es como mínimo visible por microscopía óptica de campo oscuro, mientras que cuando no es sobrepasado el ensamblaje elemental de nanopartículas sobre el píxel permanece invisible por microscopía óptica de campo oscuro. Al mismo tiempo, el límite superior de los valores absolutos de las tensiones en el intervalo de valores de las tensiones de inyección se elige para que el límite superior correspondiente de los valores absolutos de los potenciales de superficie del intervalo de valores de potenciales de superficie moduladores sea igual al segundo valor umbral de valor absoluto de los potenciales de superficie que garantiza cuando no es sobrepasado por valores superiores que el ensamblaje elemental de nanopartículas sobre el píxel es visible por microscopía óptica en campo oscuro y es invisible en campo claro, mientras que cuando es sobrepasado por valores superiores el ensamblaje elemental de nanopartículas sobre el píxel es visible por microscopía de campo claro.

Esto permite obtener un motivo completamente invisible por microscopía óptica de campo claro y completamente

visible por microscopía óptica de campo oscuro cuya riqueza en medios tonos ha sido maximizada en los intervalos de tensiones posibles para una concentración de la dispersión coloidal fija.

Las realizaciones de imágenes de medios tonos por ensamblajes de nanopartículas tales como los descritos anteriormente permiten obtener así diferentes niveles de disimulación de informaciones.

- 5 En un primer nivel, cuando el motivo de medios tonos es de tamaño pequeño, esto hace que su localización sea compleja sobre grandes superficies desprovistas de señalización.

En un segundo nivel, la información se puede ocultar en el seno del motivo por un procedimiento criptográfico según un algoritmo predeterminado.

- 10 En un tercer nivel, en el caso de imágenes de medios tonos realizadas con bajas densidades de nanopartículas, la imagen final es invisible por microscopía óptica de campo claro y la visualización de estas imágenes necesita como mínimo una observación por microscopía óptica de campo oscuro.

Un cuarto nivel se refiere a la autenticación del motivo de medios tonos en el caso de una imagen de medios tonos realizada con nanopartículas que presentan una propiedad física específica tal como por ejemplo, propiedades de luminiscencia. Es posible proceder entonces a una autenticación de la imagen por verificación de esta propiedad.

- 15 Estos diferentes niveles de disimulación de información se pueden combinar sin restricción.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un motivo miniatura de medios tonos sobre un sustrato electreto a partir de una imagen de medios tonos formada por una disposición bidimensional de píxeles de medios tonos comprendidos en un conjunto de medios tonos que van de claro a oscuro, caracterizado por que comprende las etapas que consisten en:

- 5 generar (4) electrónicamente un archivo de imagen de medios tonos compuestos de píxeles, estando definido cada píxel por coordenadas bidimensionales y un valor de codificación de medio tono del píxel que está asociado con él,
- convertir (6) el archivo de imagen en un script de inyección, ejecutable mediante un programa informático de comando de un dispositivo de inyección de cargas eléctricas, permitiendo el script de inyección reproducir la imagen a una escala reducida haciendo corresponder a cada píxel un punto de inyección de cargas eléctricas sobre una
- 10 superficie de recepción plana del sustrato electreto situada en una localización predeterminada, estando caracterizado el punto de inyección por una tensión y un tiempo de inyección que dependen del nivel de medios tonos del píxel correspondiente según una función monótona de conversión del nivel de medios tonos en tensión y tiempo de inyección, de modo que un mapa del potencial de superficie obtenido después de la inyección de las cargas en los puntos de inyección reproduce a escala reducida la imagen de los medios tonos,
- 15 inyectar (8) sobre la superficie plana de recepción del sustrato electreto cargas eléctricas mediante un procedimiento de inyección, adaptado al dispositivo de inyección y siguiendo el script de inyección obtenido en la etapa precedente;
- poner en contacto (10) el sustrato electreto que tiene la superficie de recepción inscrita por el potencial de superficie según el motivo deseado de cargas eléctricas, con una dispersión coloidal durante un tiempo de contacto suficientemente largo e inferior o igual a quince minutos,
- 20 comprendiendo la dispersión coloidal nanopartículas coloidales neutras o casi neutras eléctricamente y eléctricamente polarizables bajo la acción de un campo eléctrico externo o nanopartículas cargadas, y un medio de dispersión, bajo la forma de un disolvente líquido o de un gas, en el cual las nanopartículas coloidales están dispersas.
2. Procedimiento de fabricación de un motivo miniatura de medios tonos sobre un sustrato electreto según la
- 25 reivindicación 1, en el cual el paso de inyección definido como la distancia que separa dos puntos de inyección inmediatamente adyacentes se selecciona de modo que el tamaño de la imagen miniatura sea igual a la dimensión de la imagen expresada en píxeles menos uno multiplicado por el paso de inyección.
3. Procedimiento de fabricación de un motivo miniatura de medios tonos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el cual
- 30 la información se oculta en el seno del motivo por un procedimiento criptográfico según un algoritmo predeterminado.
4. Procedimiento de fabricación de un motivo miniatura de medios tonos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual para un tipo de nanopartículas dado, un tipo de disolvente dado, una concentración de dispersión coloidal fija, las tensiones de inyección se modulan en un intervalo de valores de tensión de inyección
- 35 al que corresponde de manera monótona un intervalo de valores de potenciales de superficie moduladores, siendo elegido el límite inferior de los valores absolutos de las tensiones en el intervalo de valores de las tensiones de inyección, para que el límite inferior correspondiente de los valores absolutos de los potenciales de superficie del intervalo de valores de potenciales de superficie moduladores sea superior o igual a un primer valor umbral de potencial de superficie que garantiza cuando es sobrepasado por valores superiores que el ensamblaje elemental de nanopartículas sobre el píxel es como mínimo visible por microscopía óptica de campo oscuro, mientras que cuando
- 40 no es sobrepasado, el ensamblaje elemental de nanopartículas sobre el píxel permanece invisible por microscopía óptica de campo oscuro.
5. Procedimiento de fabricación de un motivo miniatura de medios tonos según la reivindicación 4, en el cual el límite superior de los valores absolutos de las tensiones en el intervalo de valores de las tensiones de inyección se elige
- 45 para que el límite superior correspondiente de los valores absolutos de los potenciales de superficie del intervalo de valores de potenciales de superficie moduladores sea inferior o igual a un segundo valor umbral de valor absoluto de potencial de superficie que garantiza cuando no es sobrepasado por valores superiores que el ensamblaje elemental de nanopartículas sobre el píxel realizado es visible por microscopía óptica en campo oscuro e invisible en campo claro, mientras que cuando es sobrepasado por valores superiores, el ensamblaje elemental de nanopartículas
- 50 sobre el píxel es visible por microscopía óptica de campo claro.
6. Procedimiento de fabricación de un motivo miniatura de medios tonos según la reivindicación 5, en el cual el límite inferior de los valores absolutos de las tensiones en el intervalo de valores de las tensiones de inyección se elige
- para que el límite inferior correspondiente de los valores absolutos de los potenciales de superficie del intervalo de valores de los potenciales de superficie moduladores sea igual al primer valor umbral de potencial de superficie que
- 55 garantiza cuando es sobrepasado que el motivo miniatura realizado es visible por microscopía óptica de campo oscuro, mientras que cuando no es sobrepasado con valores superiores, el motivo miniatura permanece invisible por

microscopía óptica de campo oscuro, y

el límite superior de los valores absolutos de las tensiones en el intervalo de valores de las tensiones de inyección se elige para que el límite superior correspondiente de los valores absolutos de los potenciales de superficie del intervalo de valores de potenciales de superficie moduladores sea igual al segundo valor umbral del valor absoluto de potencial de superficie que garantiza que cuando no es sobrepasado por valores superiores, el motivo miniatura realizado es visible por microscopía óptica en campo oscuro e invisible en campo claro, mientras que cuando es sobrepasado por valores superiores el motivo miniatura es visible al menos parcialmente por microscopía óptica de campo claro.

7. Procedimiento de fabricación de un motivo miniatura de medios tonos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual las nanopartículas coloidales tienen la propiedad de convertir una radiación de espectro infrarrojo cercano (NIR) en una radiación de un primer espectro del visible.

8. Procedimiento de fabricación de un motivo miniatura de medios tonos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual la etapa de inscripción del potencial eléctrico de superficie sobre la superficie de recepción del sustrato electreto según un motivo de cargas se realiza a elección,

por un procedimiento de inscripción secuencial de cargas positivas y/o negativas sobre el sustrato electreto comprendido en el conjunto formado por una inscripción de cargas eléctricas por un haz de iones focalizados, una inscripción de cargas eléctricas por un haz de electrones focalizados, una inscripción de cargas eléctricas por microscopía de fuerza atómica (AFM) y una inscripción de cargas eléctricas por electrofotografía,

por un procedimiento de inscripción en paralelo de cargas positivas y/o negativas sobre el sustrato electreto comprendido en el conjunto formado por la nanoimpresión eléctrica y el microcontacto eléctrico.

9. Procedimiento de fabricación de un motivo miniatura de medios tonos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual

el material electreto es un material comprendido en el conjunto formado por los poli metacrilatos de metilo (PMMA), copolímeros de olefinas cíclicas (CoC), tereftalatos de polietileno (PET), polidimetilsiloxanos (PDMS), polipropilenos (PP), policarbonatos (PC), poliestirenos (PS), policloruros de vinilo (PVC), politetrafluoroetilenos (PFTE), sulfato de triglicina (TGS), fluoruro de polivinilideno (PVDF), nitrato de silicio (Si_3N_4), óxido de silicio (SiO_2), el compuesto $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (NOS);

las nanopartículas coloidales son compuestos estabilizados por sí mismos o por ligandos y/o cargas, que tienen propiedades físicas comprendidas en el conjunto formado por las propiedades plasmónicas, conductoras, magnéticas, luminiscentes, catalíticas, electrocromáticas, fotocromáticas que se han vuelto sustancialmente neutras y polarizables eléctricamente, realizadas a partir de nanopartículas coloidales básicas,

las nanopartículas coloidales básicas tienen un centro sólido y, según el caso, una concha, y están comprendidas en el conjunto formado por el látex, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CdS, CdSe, PbSe, GaAs, GaN, InP, In_2O_3 , ZnS, ZnO, MoS_2 , Si, C, ITO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Co, Fe-Co, Fe_3C , Fe_5C_2 , Ni, Au, Ag, Cu, Pt y las nanopartículas bimetalicas; WO_3 , NaLnF_4 , los fluoruros de lantánidos (LnF_3), los óxidos de lantánidos (Ln_2O_3), los circonatos, silicatos, hidróxidos ($\text{Ln}(\text{OH})_3$) y los sulfuros de óxidos dopados o no con uno o varios lantánidos diferentes (Ln designa un lantánido), las mezclas de estos compuestos,

y el medio de dispersión de las nanopartículas polarizables es a elección un disolvente líquido o un gas no polarizante,

estando comprendido el disolvente líquido en el conjunto formado por pentano, isopentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclohexeno, benceno, tolueno, metilciclohexano, xileno, mesitileno, cloroformo, cloruro de metileno, tetracloroetileno,

estando comprendido el gas dispersante no polarizante en el conjunto formado por dinitrógeno N_2 , argón Ar, y aire.

10. Motivo miniatura de medios tonos sobre un sustrato electreto que corresponde a una imagen de medios tonos formada por una disposición bidimensional de píxeles de medios tonos comprendidos en un conjunto de medios tonos que van de claro a oscuro,

que comprende

un sustrato electreto,

un conjunto de puntos de inyección dispuestos sobre una superficie libre del sustrato electreto,

estando definido cada punto de inyección del motivo miniatura por coordenadas bidimensionales consideradas sobre la superficie y un nivel de medios tonos comprendido en un conjunto de medios tonos que van de claro a oscuro, correspondiendo las coordenadas bidimensionales de los puntos de inyección respectivamente a las coordenadas

de los píxeles de la imagen y correspondiendo los niveles de medios tonos de los puntos de inyección respectivamente a los niveles de medios tonos de los píxeles asociados, de forma que se reproduzca la imagen a una escala reducida,

5 siendo fijado sobre cada punto de inyección un ensamblaje coloidal elemental de nanopartículas coloidales, neutras o casi neutras eléctricamente y eléctricamente polarizables bajo la acción de un campo eléctrico externo, atrapadas sobre el sustrato a través de fuerzas dielectroforéticas, o un ensamblaje coloidal elemental de nanopartículas coloidales cargadas atrapadas sobre el sustrato a través de fuerzas electroforéticas,

10 teniendo el ensamblaje elemental una forma y/o una densidad que caracterizan por sus propiedades ópticas reflectantes o transmisoras un nivel de medios tonos de manera única y diferente de acuerdo con la función de conversión,

en el cual el número de medios tonos es superior o igual a 10, preferiblemente superior o igual a 20, y la resolución de los puntos de impresión es inferior o igual a 30 nm, preferiblemente inferior o igual a 20 nm.

15 11. Motivo miniatura de medios tonos sobre un sustrato electreto según la reivindicación 10, en el cual cuando las nanopartículas coloidales son neutras o casi neutras eléctricamente y eléctricamente polarizables bajo la acción de un campo eléctrico externo, los ensamblajes elementales de las nanopartículas coloidales son ensamblajes comprendidos en el conjunto formado por los ensamblajes monocapas compactos, los ensamblajes multicapas compactos, y los ensamblajes monocapas no compactos.

12. Motivo miniatura de medios tonos sobre un sustrato electreto según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, en el cual

20 el material electreto es un material comprendido en el conjunto formado por los poli metacrilatos de metilo (PMMA), copolímeros de olefinas cíclicas (CoC), tereftalatos de polietileno (PET), polidimetilsiloxanos (PDMS), polipropilenos (PP), policarbonatos (PC), poliestirenos (PS), policloruros de vinilo (PVC), politetrafluoroetilenos (PFTE), sulfato de triglicina (TGS), fluoruro de polivinilideno (PVDF), nitrato de silicio (Si_3N_4), óxido de silicio (SiO_2), el compuesto $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (NOS);

25 las nanopartículas coloidales sustancialmente neutras y polarizables eléctricamente son compuestos estabilizados por sí mismos o por ligandos y/o cargas, que tienen propiedades físicas comprendidas en el conjunto formado por las propiedades plasmónicas, conductoras, magnéticas, luminiscentes, catalíticas, electrocrómicas, fotocromáticas que se han vuelto sustancialmente neutras y polarizables eléctricamente, realizadas a partir de nanopartículas coloidales básicas,

30 las nanopartículas coloidales básicas tienen un centro sólido y, según el caso, una concha, y están comprendidas en el conjunto formado por el látex, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CdS, CdSe, PbSe, GaAs, GaN, InP, In_2O_3 , ZnS, ZnO, MoS_2 , Si, C, ITO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Co, Fe-Co, Fe_3C , Fe_5C_2 , Ni; Au, Ag, Cu, Pt y las nanopartículas bimetalicas; WO_3 , NaLnF_4 , los fluoruros de lantánidos (LnF_3), los óxidos de lantánidos (Ln_2O_3), los circonatos, silicatos, hidróxidos ($\text{Ln}(\text{OH})_3$) y los sulfuros de óxidos dopados o no con uno o varios lantánidos diferentes (Ln designa un lantánido), las mezclas de estos compuestos,

35 13. Motivo miniatura de medios tonos sobre un sustrato electreto según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el cual

las nanopartículas tienen la propiedad de convertir una radiación de espectro infrarrojo cercano (NIR) en una radiación de un primer espectro del visible;

40 14. Motivo miniatura de medios tonos sobre un sustrato electreto según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, configurado en términos de forma y de densidad para ser visible por microscopía óptica de campo oscuro e invisible por microscopía óptica de campo claro.

45 15. Etiqueta de marcado antifalsificación y de trazabilidad que comprende un motivo miniatura de medios tonos sobre un sustrato electreto definido según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, u obtenido por el procedimiento definido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

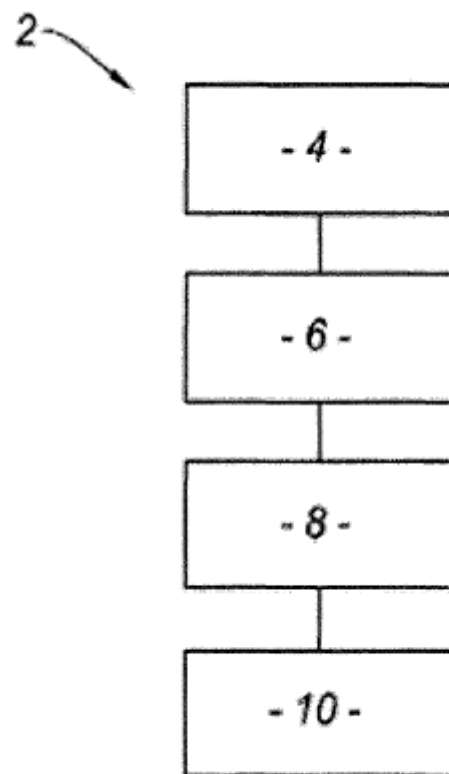
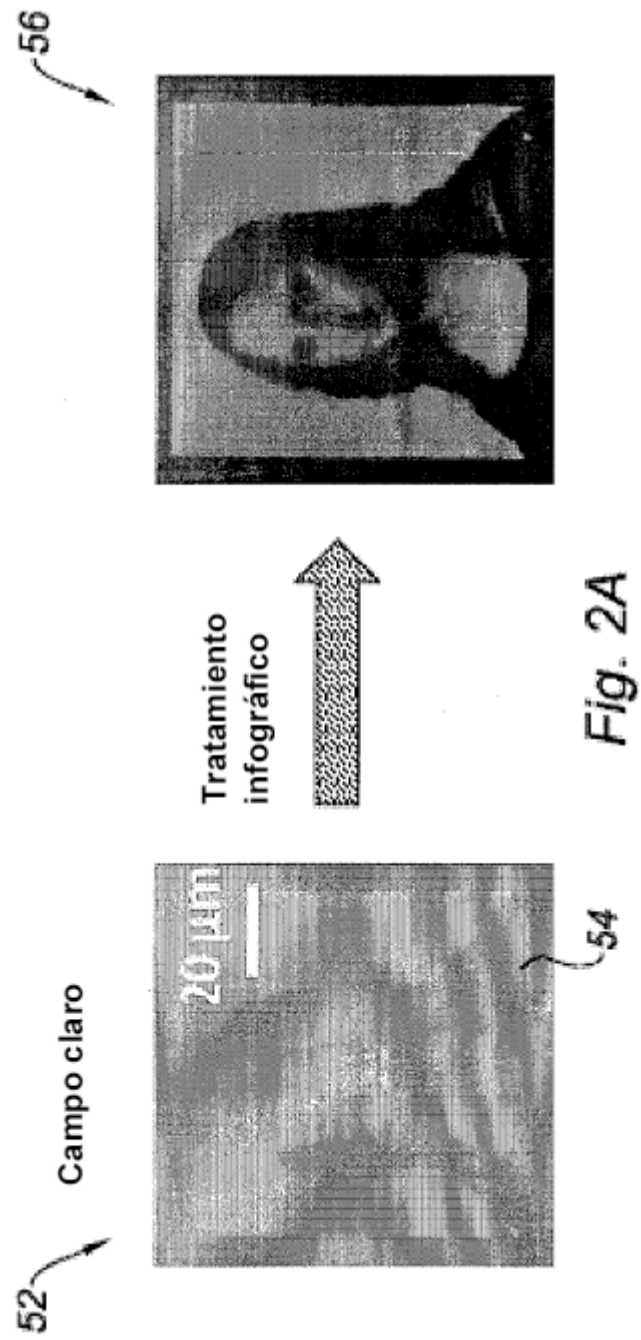
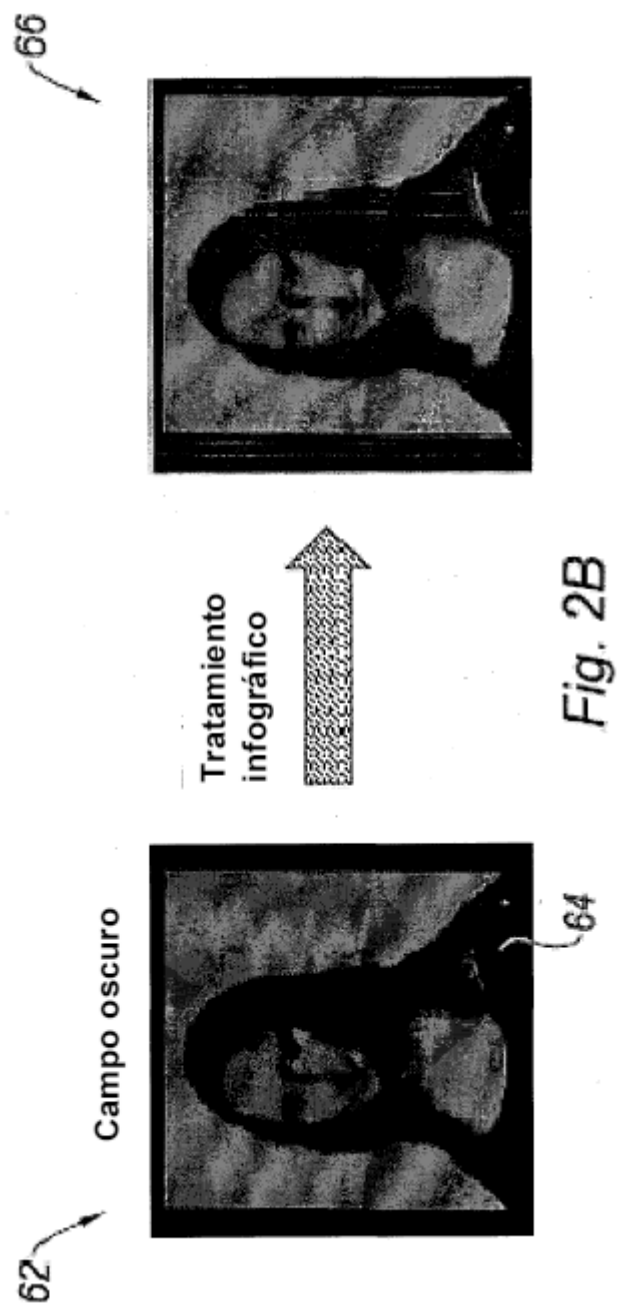


Fig. 1





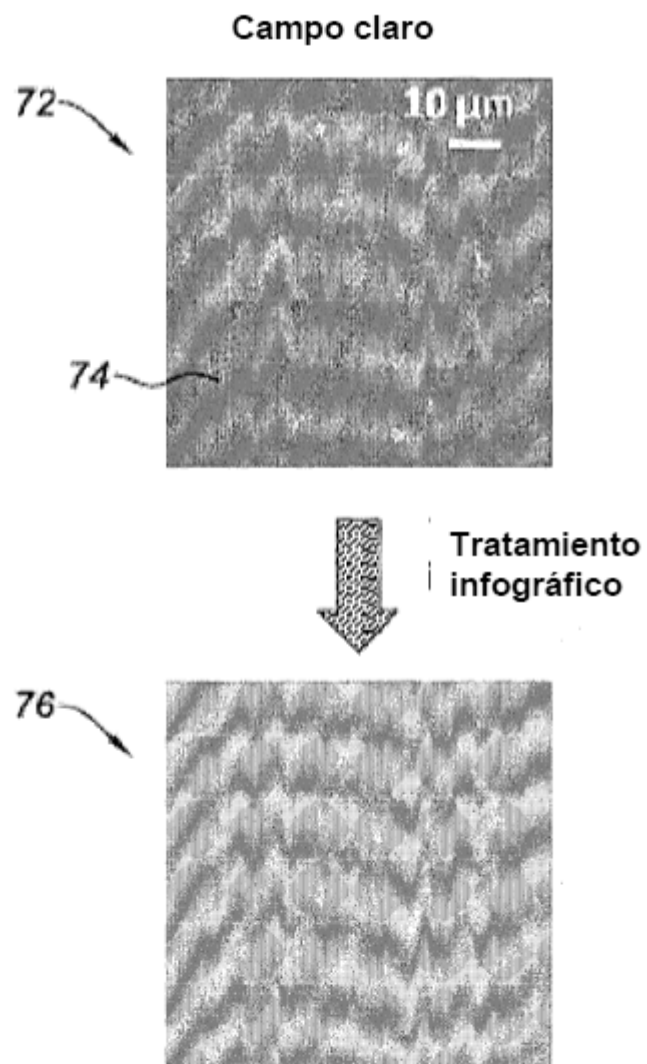


Fig. 3A

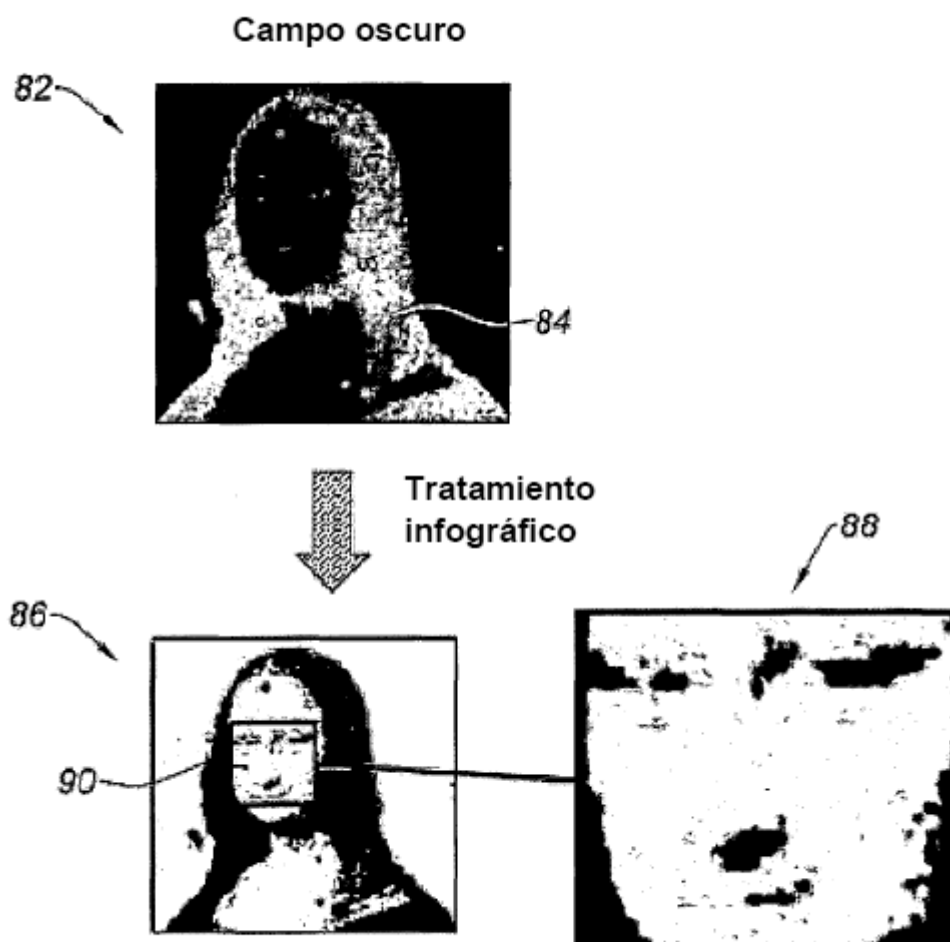


Fig. 3B

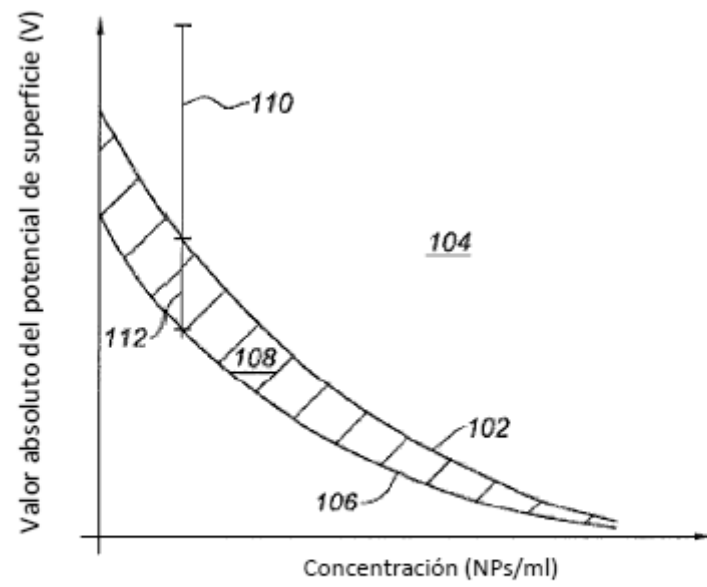


Fig. 4

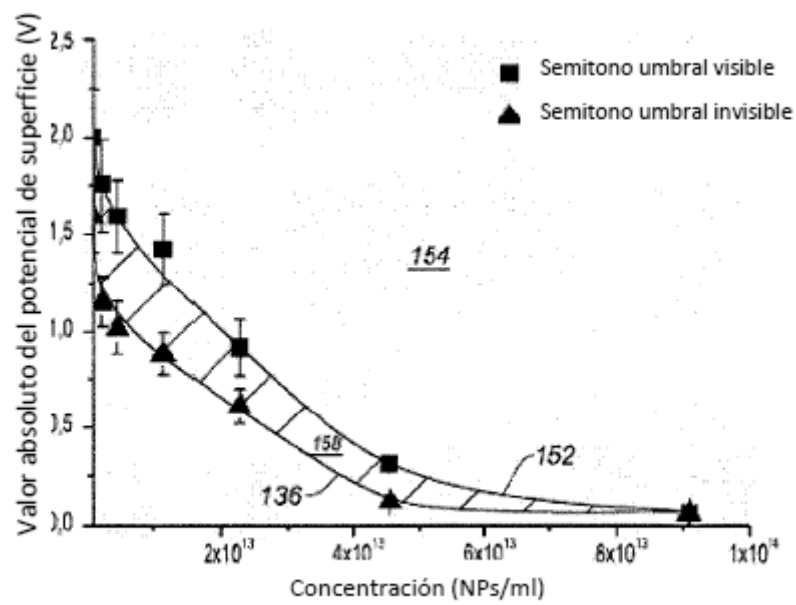
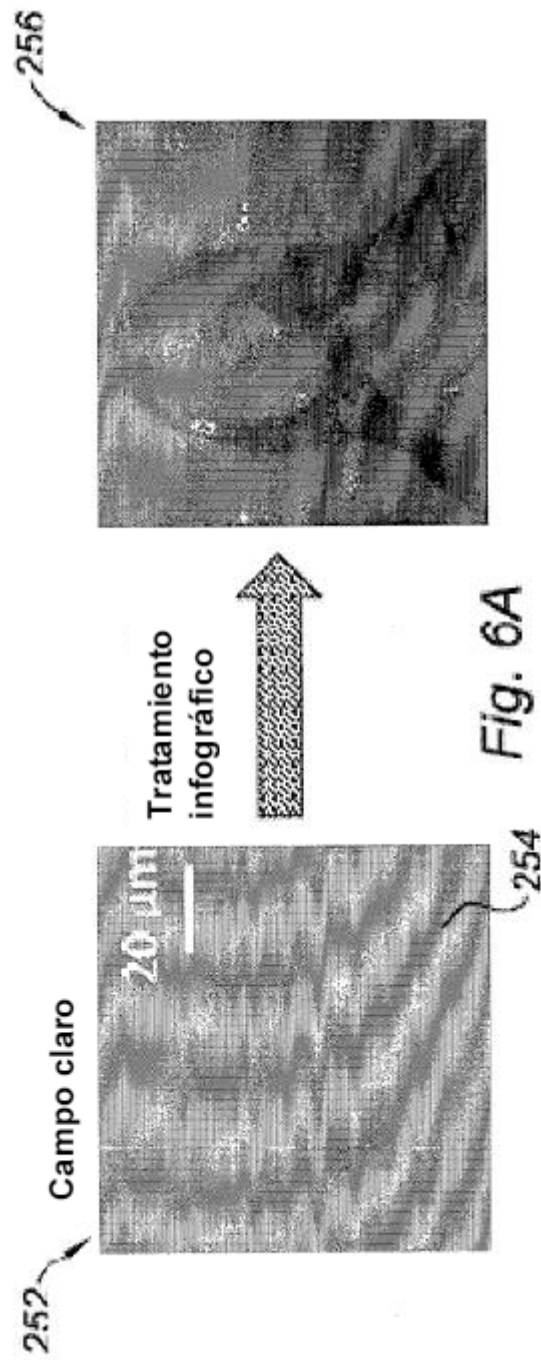
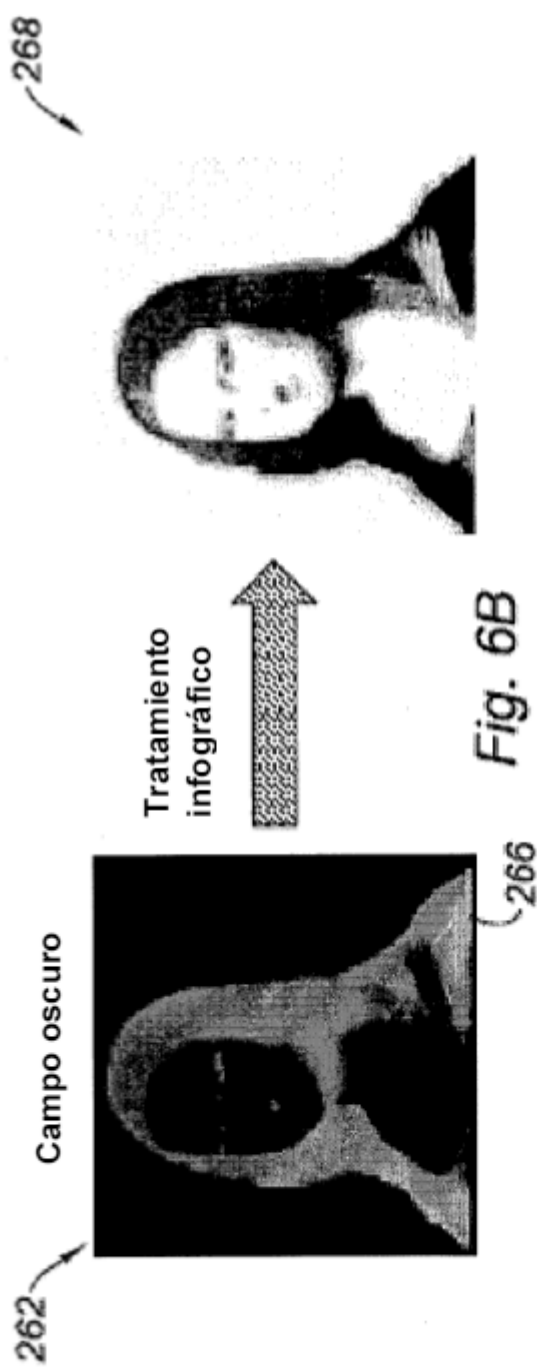
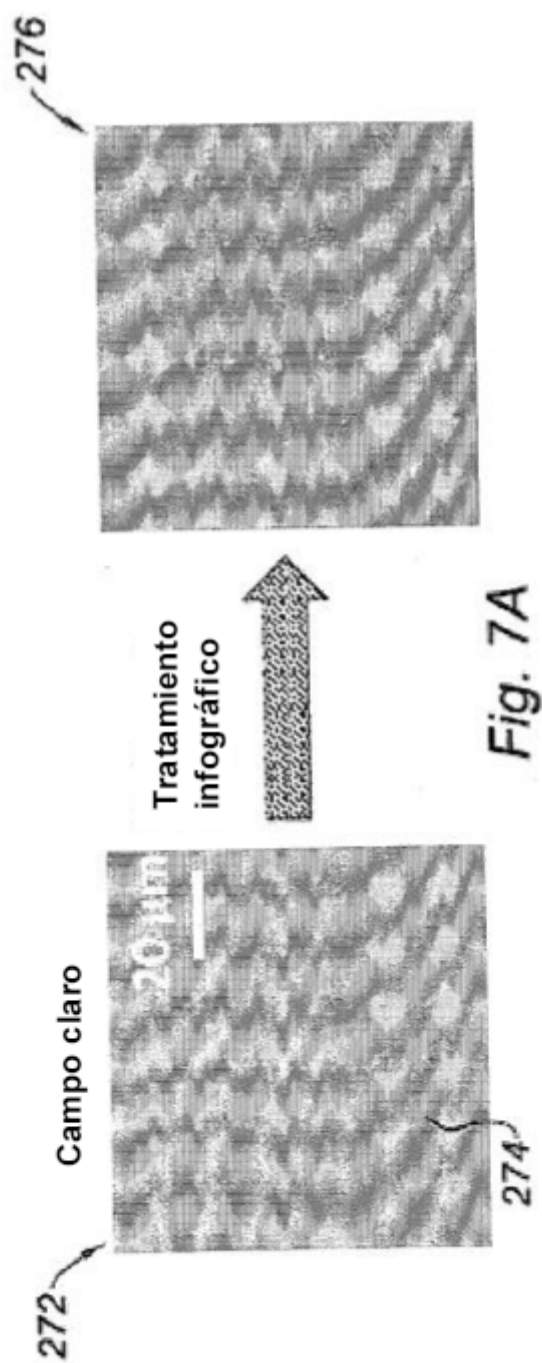


Fig. 5







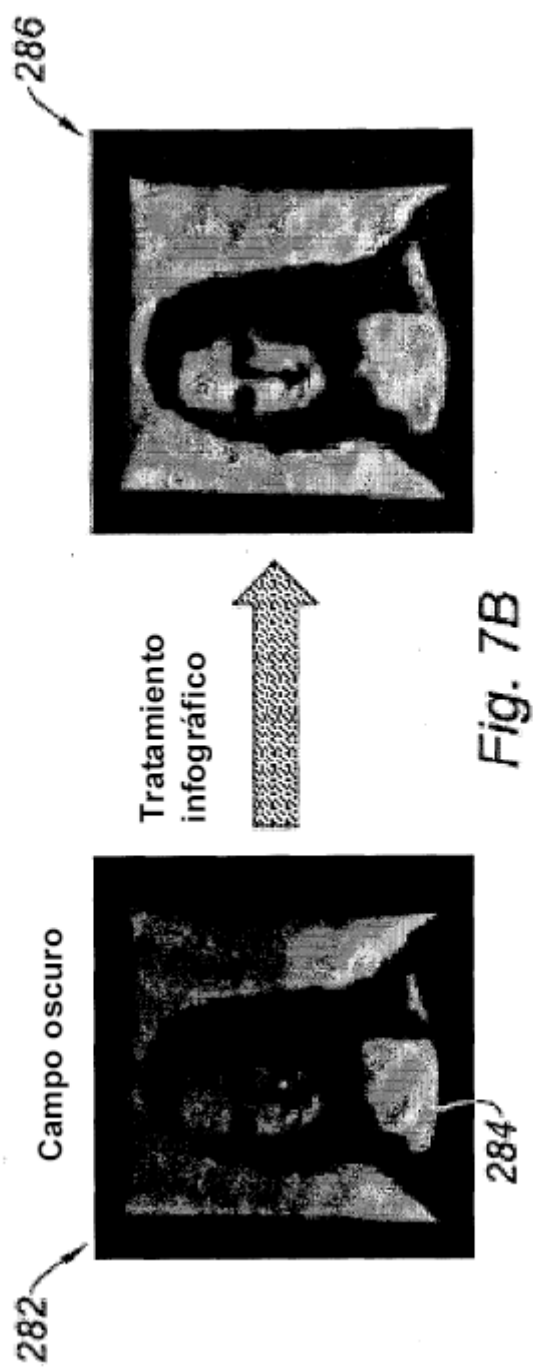


Fig. 7B